

Gd 掺杂 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 陶瓷材料抗 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐腐蚀行为

曲肖夫^{1,2,3}, 谢 敏^{1,2,3}, 宋晓炜^{1,2,3}, 张永和^{1,2,3}, 宋希文^{1,2,3}, 王志刚^{1,2,3}

(1. 内蒙古科技大学材料科学与工程学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 内蒙古自治区先进陶瓷材料与器件重点实验室, 内蒙古 包头 014010;

3. 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 优异的抗熔融 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 腐蚀能力是热障涂层材料选择的关键性能指标。通过 Gd 掺杂实现了 1250 °C 下 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 陶瓷材料抗熔融 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 腐蚀性能的提升, 采用固相反应法制备了 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.5$) 陶瓷材料, 并评估了其在 900~1250 °C 的抗熔融 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 腐蚀性能。结果表明: Gd_2O_3 掺杂后 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 陶瓷材料各温度腐蚀深度分别下降约 24%、16%、7%、7%, 表现出优异的抗腐蚀性能。 $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 陶瓷材料优异的抗 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 腐蚀性能主要归因于晶格畸变增加引起的缓慢扩散及化学碱性的协同作用。

关键词: 热障涂层材料; 钆酸镧基陶瓷材料; 熔融盐腐蚀; 五氧化二钒; 硫酸钠

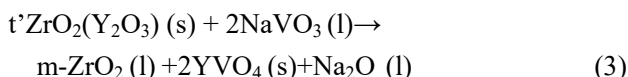
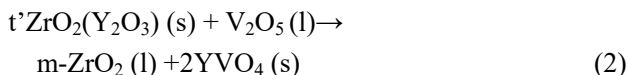
中图分类号: TG174.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0620-10

网络出版时间: 2025-01-16



热障涂层(TBC)是航空发动机热端部件的热防护层, 广泛应用于燃气轮机热端部件使其免受高温侵袭, 可以显著提高热端部件的进口温度和使用寿命, 进而提高发动机的能源效率和耐用性^[1-3]。迄今为止, 6%~8%(质量分数)氧化钇部分稳定氧化锆(YSZ)由于其低导热率、在低于 1200 °C 的温度下优异的相稳定性以及在燃烧气氛中的化学惰、与基材相当的热膨胀系数以及优异的抗热震性能使其成为目前 TBC 陶瓷层的主要选择^[3-6]。但 YSZ 高温相稳定性较差, 抗烧蚀性能较差, 不能长期在 1200 °C 以上运行, 导致应变耐受性降低和杨氏模量增加, 进而导致涂层过早失效^[6]。其次, YSZ 热障涂层的抗熔融盐腐蚀能力较差, 高温下 6-8Y₂O₃ 部分稳定 ZrO₂(YSZ)中的稳定剂易与酸性熔融盐发生反应而使 Y₂O₃ 从 YSZ 晶格中脱溶出

来引起相变(比如四方相向单斜相转变), 如式(1)~式(3)所示^[7]。因此, 开发新的抗腐蚀能力更强的热障涂层材料迫在眉睫。



不仅如此, TBC 也越来越多地应用于如含钒、硫、钠等低质量燃料的场合。这些杂质形成的 Na_2SO_4 和 NaVO_3 会在热障涂层表面凝结, 然后在 600~1050 °C 形成低熔点熔盐^[8-10]。此条件下, 热腐蚀作为一种重要的失效模式, 就成为 TBC 寿命的主导。

Cao 等^[11]研究发现, 具有稳定的烧绿石结构的

收稿日期: 2024-09-14。 修订日期: 2024-10-31。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52372062, 52462011); 内蒙古自治区高等学校青年科技人才发展项目(NJYT23008); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZZ23055); 北方稀土科研项目(BFXT-2022-D-0053); 内蒙古自治区自然科学基金项目(2024MS05021); 内蒙古教育厅一流学科科研专项项目(YLXKZX-NKD-033)。

第一作者: 曲肖夫(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 谢 敏(1981—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-09-14.

Revised date: 2024-10-31.

First author: QU Xiaofu (1995—), male, Master candidate.

E-mail: 1965086742@qq.com

Correspondent author: XIE Min (1981—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xiemin@imust.edu.cn

$\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ (LZC)陶瓷因其高的抗烧结性能、高温相稳定性、低导热系数和高热膨胀系数被认为是非常有潜力的 TBC 候选材料^[12-14]。另外,在所有的稀土锆酸盐材料中, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 拥有最低的热导率为 $1.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和最高的热膨胀系数(TEC) ($10.76\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。在相同条件下 YSZ 的热导率为 $2.09 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, TEC 为 $(11.15\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ ^[15-16], 被认为是最有前景的热障涂层材料之一。Tabeshfar 等^[17]研究了 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO)的热腐蚀行为。在 750°C 经 Na_2SO_4 和 V_2O_5 等摩尔混合物热腐蚀后, GdVO_4 生成并形成扩散障碍层, 由于稀土元素的析出, m-ZrO_2 形成。但正因为该扩散障碍层的提前出现, 涂层因此表现出优异的抗热腐蚀性能^[18]。

Xiang 等^[19]发现通过 Gd_2O_3 的掺杂可以降低 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层材料热导率, 且在 1200°C 的热膨胀系数也有所增加。本课题组前期的研究工作^[20-22]同样表明, 利用质量大、半径小的稀土阳离子(Re^{3+}) 在 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 La^{3+} 位掺杂可以有效地降低 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的导热系数。因此, 在 LZC 的 La 位掺杂同为稀土元素且离子半径更小的 Gd^{3+} 进一步降低材料的热导率是非常可行的, 但是其耐熔盐热腐蚀性能还有待进一步研究。而且目前关于 LZC 材料耐 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔融盐热腐蚀的报道更多的局限于 1050°C 以下的强腐蚀性, 但涂层的实际服役温度往往超过 1200°C , 该高温条件下其抗熔融盐热腐蚀性能缺乏全面、系统以及深入报道及机制分析。

制备了 LZC 陶瓷材料并通过 Gd_2O_3 的掺杂得到改性的 $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ (LGZC)陶瓷材料, 用 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合盐于 900°C 、 1000°C 、 1100°C 、 1250°C 分别对 LZC 和 LGZC 陶瓷材料进行了 5 h 的热腐蚀, 比较了各温度下掺杂前后的陶瓷材料的抗 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔融盐腐蚀行为, 探究了 LZC 和 LGZC 的抗腐蚀能力及其机理。

1 实验

1.1 试样制备

以 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 CeO_2 等氧化物粉末(质量分数 $>99.99\%$, 中国北方稀土)为原料, 通过高温固相法制备了 LZC 和 LGZC 块体陶瓷。首先将干燥后的粉末按照化学组分配比(LZC 的各氧化物摩尔比为 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2:\text{CeO}_2=1.0:1.4:0.6$; LGZC 的各氧化物摩尔比为 $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2:\text{CeO}_2=0.5:0.5:1.4:0.6$)精确称量后倒入聚氨酯球磨罐中, 倒入无水乙醇作为分散剂, 粉末与无水乙醇的质量比为 2:3。研

磨介质为氧化锆珠, 氧化锆珠的粒径为 $7 \text{ mm}:5 \text{ mm}:3 \text{ mm}$, 其对应的质量为 3:4:3, 料珠质量比为 1:2。将球磨罐安装到行星式球磨机上以 $480 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速球磨 24 h 后, 然后将料烘干、破碎、研磨后过 80 目 (0.18 mm)筛, 再通过电动压片机将过筛的粉体于 6 MPa 的压力下预压成型、 200 MPa 冷等静压保压 5 min 密实, 得到陶瓷素坯。最后将陶瓷素坯 1600°C 保温 8 h 烧成, 得到所需要的 LZC 以及 LGZC 陶瓷样品。

1.2 热腐蚀实验

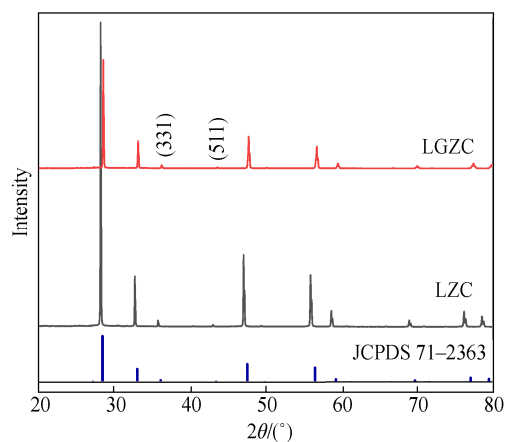
采用 $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ (质量比为 1:1)的典型混合盐作为腐蚀介质^[23]。精确称量 V_2O_5 和 Na_2SO_4 粉末并提前混合均匀。将混合后的粉末均匀地涂抹在陶瓷试样表面, 浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 再将涂覆后的陶瓷试样置于马弗炉中以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率分别升至 900°C 、 1000°C 、 1100°C 、 1250°C 并等温热处理 5 h, 随后以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率冷却至室温。

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advanced, Germany, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)分别对热腐蚀前后的 LZC 和 LGZC 试样进行物相分析; 采用配备能量色散光谱仪(EDS, Oxford X-MAX Germany)的扫描电子显微镜(SEM, supra-55, Zeiss, Oberkochen, Germany)对其进行表面和截面的显微组织形貌观察和微观结构分析。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

1600°C 烧结 8 h 陶瓷试样的 XRD 谱如图 1 所示, LZC 和 LGZC 衍射峰与标准卡(JCPDS 71—2363)对应, 且均出现(331)和(511)特征衍射峰, 说明 Gd_2O_3 已完全溶入晶格之中, 形成了立方烧绿石结构晶体。



LZC is $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$; LGZC is $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$.

图 1 LZC、LGZC 陶瓷试样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of LZC and LGZC ceramic samples

LGZC 中 Gd_2O_3 取代掺杂引起的衍射峰向右偏移主要是由于平均稀土阴离子半径减小从而使晶胞收缩所致。

通过 SEM 和 EDS 对 LZC 和 LGZC 的显微组织

和元素分布进行了表征,如图 2 所示。从显微组织中可以看出,2 个试样均具有致密的形貌,没有裂纹、孔洞和其他宏观缺陷。晶界之间的界面清晰,没有形成其他新产物,表明试样仍保持单相结构。

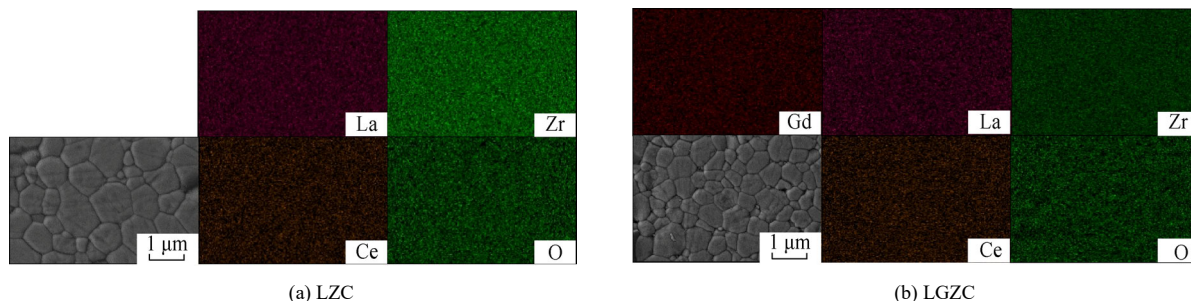


图 2 陶瓷试样的 SEM 照片和 EDS 元素分布图
Fig. 2 SEM images and EDS elemental maps of ceramic specimens

采用 Rietveld 方法对试样 XRD 谱进行细化来计算晶格参数和理论密度,并采用阿基米德排水法测量样品实际密度。LZC 的理论密度为 $6.30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,实际密度为 $5.99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,因此相对密度为 95.08%;LGZC 试样的理论密度为 $6.09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,实际密度为 $5.79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,因此相对密度为 95.02%。

图 3 为试样腐蚀后的 XRD 谱,与图 1 相比,2 个试样的衍射峰都发生明显变化。如图 3a 所示,900~1250 °C 热腐蚀 5 h 后,LZC 陶瓷表面的衍射峰大量增加,经与标准卡(JCPDS 70—0216、JCPDS 82—1969、JCPDS 88—2390、JCPDS 79—1768)对比发现,腐蚀产物主要是 $(\text{La}, \text{Ce})\text{VO}_4$ (JCPDS 70—0216、

JCPDS 82—1969), m-ZrO_2 (JCPDS 88—2390) 和 t-ZrO_2 (JCPDS 79—1768)。与此同时,当温度为 1100 °C 时, $(\text{La}, \text{Ce})\text{VO}_4$ 在 26° 和 28° 附近的衍射峰明显增强,说明此时腐蚀程度大大增加。总体来说, $(\text{La}, \text{Ce})\text{VO}_4$ 的主要衍射峰 900~1100 °C 之间随着温度的升高而增强,表明温度的升高能够促进腐蚀反应的进行,产生更多的腐蚀产物 $(\text{La}, \text{Ce})\text{VO}_4$ 。但当温度升高至 1250 °C 并热处理 5 h 后,试样表面 $(\text{La}, \text{Ce})\text{VO}_4$ 的衍射峰强度有所降低,并观察到 LZC 相出现。推断该现象是由于温度升高导致了中间产物 NaVO_3 (式 1) 流动性增加并加速向下渗透,试样表面反应程度有所减弱,故 $(\text{La}, \text{Ce})\text{VO}_4$ 产物减少。

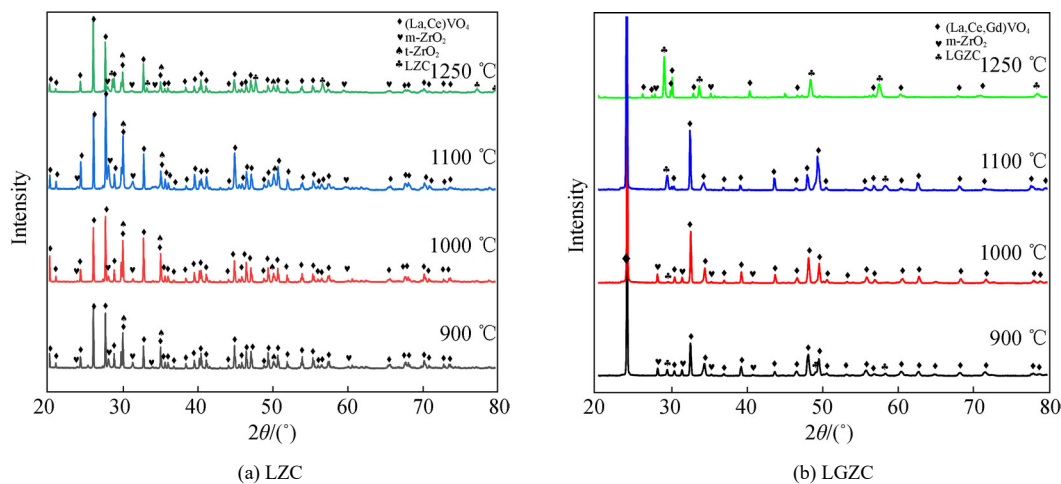


图 3 陶瓷表面在 900~1250 °C 腐蚀 5 h 后的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of ceramic surface after corrosion at 900–1250 °C for 5 h

总体来看, LGZC 陶瓷试样于 900~1100 °C 腐蚀 5 h 后衍射峰相对 LZC 陶瓷试样来说有所减少。如图 3b 所示,对比 $\text{Gd}(\text{VO}_4)$ (JCPDS 86—0996) 和上述

标准卡,发现 LGZC 腐蚀后的试样表面除 LGZC 相以外,主要为 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$ 相和 m-ZrO_2 相,且其相含量随温度的升高呈增长趋势。LGZC 陶瓷试样

经 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蚀 5 h 后, 表面 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$ 的衍射峰明显减弱, 主晶相为 LGZC 相。

2.2 表面显微形貌及元素分布

图 4 为 LZC 试样在 $900\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蚀 5 h 后的显微形貌图, 在 $900\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蚀后, LZC 陶瓷试样表面主要由棒状晶粒和不规则大颗粒状晶粒组成, 且后者较多, 尺寸差别不大, 约为 $4\text{ }\mu\text{m}$; 棒状晶粒在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 长度达到最大的 $7\text{ }\mu\text{m}$ 左右。LZC 在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 时腐蚀产物减少, 且出现

大量颗粒状团簇。

为了探究腐蚀过程的元素扩散及产物分布情况, 对图 4 的 A、B、C、D、E、F 6 个点进行了 EDS 点扫描元素分析。由表 1 可知, A、B、C、D、E 的元素主要为 V、La、O、Ce, A 和 E 还有少量的 Zr 元素, 结合 XRD 结果判断, 不规则颗粒 A 为 LaVO_4 、 CeVO_4 和 ZrO_2 的固溶体。F 晶粒的点扫描结果为以 Zr 和 O 元素为主, 其次是 V 和 La, 该结果与图 3a 中的产物 ZrO_2 和 LaVO_4 相吻合。

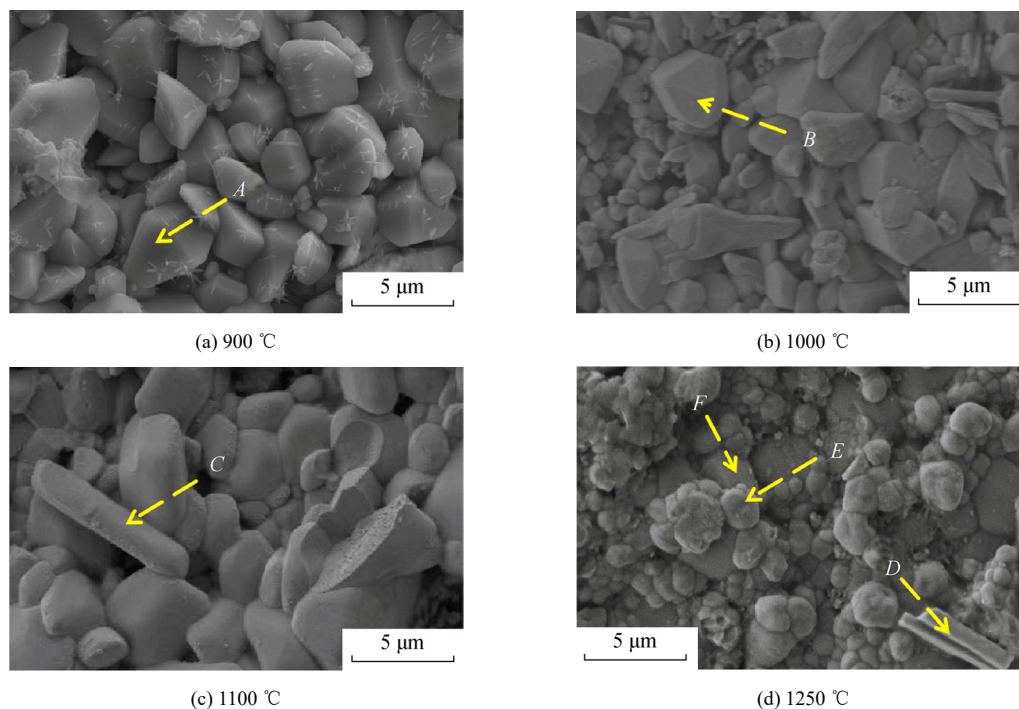


图 4 LZC 陶瓷在 $900\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$ 热腐蚀 5 h 后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of LZC ceramics after hot corrosion at $900\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h

表 1 图 4 中 A~F 点域的化学成分

Table 1 Chemical composition of the A~F region in Fig. 4

Points	La	Gd	Zr	Ce	V	O	S
A	53.04		1.22	6.94	21.58	14.66	0.13
B	50.45				18.52	16.50	
C	44.89				18.96	29.02	
D	54.18				20.75	7.20	
E	45.25		5.73		14.08	19.43	
F	13.24		33.13		3.48	22.19	

w is mass fraction.

如图 5 所示, 对于 LGZC 陶瓷材料来说, $900\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蚀后陶瓷表面主要是棒状晶粒和颗粒状团簇, 且棒状晶粒比颗粒状晶粒更多。与 LZC 相比, 可以明显看出 LGZC 腐蚀后的棒状晶粒更多,

且随温度的升高棒状晶粒呈现出长大的趋势, 从大约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的长度生长到 $8\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 这与图 3b 显示的随温度升高 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$ XRD 的衍射峰逐渐增强的规律一致; 在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蚀后试样表面不再有棒状晶粒, 而是具有晶内孔的颗粒晶, 其与 XRD 主晶相变为 LGZC 相对应。此外, 由图 3b 可见, 在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 腐蚀后 XRD 主晶相为 LGZC 相, 还有少量 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$, 腐蚀孔洞是由于钒酸盐晶粒形成过程中 ZrO_2 被腐蚀所致^[24]。

对图 5 中的颗粒团簇和棒状相(点 G、H、I、J、K、L)进行 EDS 点扫, 发现棒状物富含 V、La、Gd 和 Ce 元素, 由表 2 中点 G、I、J 可知, 且符合典型钒酸盐的长条状形貌。而球形小颗粒状团簇富含 Zr 和 O 元素, 如点 H 所示。结合 XRD 谱可以确认

900、1000、1100 °C 腐蚀 5 h 后陶瓷试样的腐蚀产物主要是 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$ 和 m-ZrO_2 。由图 3b 可见, 1250 °C 腐蚀后的陶瓷试样 XRD 结果与另外 3 个温度下的 XRD 明显不同。对深色点 K 和浅色点 L 进

行 EDS 点扫描, 发现 2 种颜色的不规则晶粒都富含 La、Gd、Zr、Ce、O, 只有极少量的 V 元素。通过表 2 中元素质量比可以确定腐蚀后主晶相为 m-ZrO_2 和 LGZC 相, 与图 3b 的 XRD 结果一致。

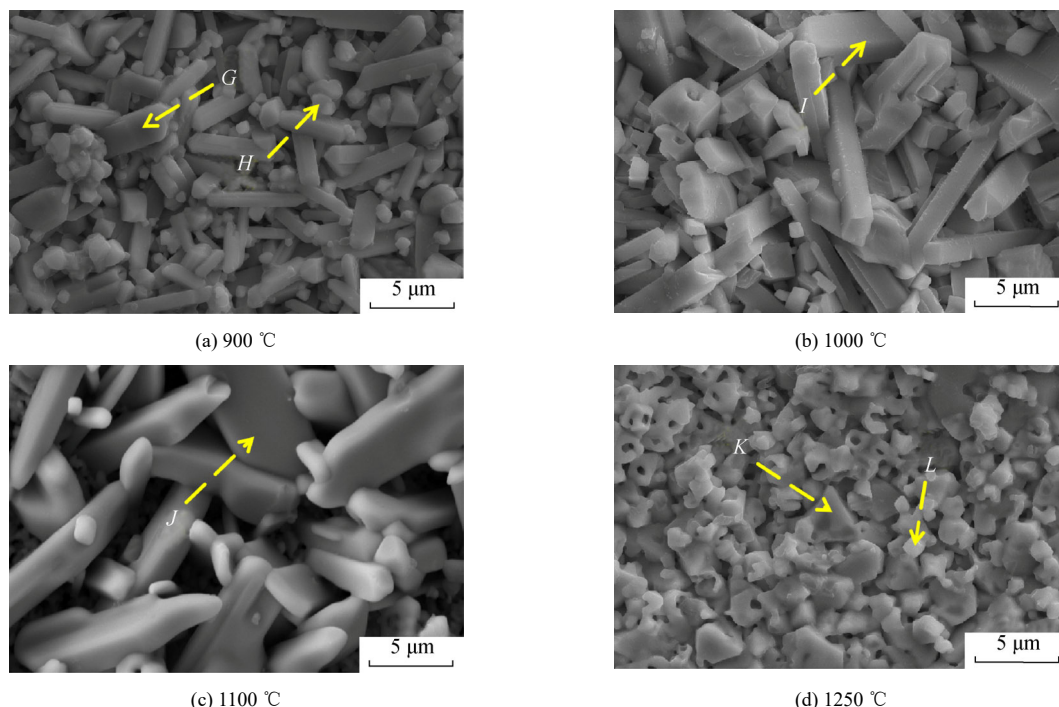


图 5 LGZC 陶瓷在 900~1250 °C 热腐蚀 5 h 后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of LGZC ceramics after hot corrosion at 900–1250 °C for 5 h

表 2 图 5 中 G~L 点域的化学成分

Table 2 Chemical composition of the G~L region in Fig. 5

Points	La	Gd	Zr	Ce	V	O	S
G	32.07	20.93	3.94	5.93	19.61	11.43	0.05
H	8.14	4.94	42.00	1.33	4.89	38.54	0.15
I	27.52	18.44	0.34	2.75	16.28	34.67	
J	38.79	20.37			20.84	9.15	
K	11.73	26.05	27.50	9.37	0.11	25.24	
L	10.80	23.69	24.95	7.95	0.28	32.33	

2.3 断面显微形貌及元素分布

为了进一步研究 LZC、LGZC 高温下的抗 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ 腐蚀性能, 将腐蚀后的陶瓷样品切割, 观察其截面腐蚀层变化情况。

图 6 为 LZC 陶瓷在 900~1250 °C $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ 熔盐中热腐蚀 5 h 后的截面形貌。明显看出 LZC 陶瓷在 900~1100 °C 腐蚀后出现了明显的反应腐蚀层且出现分层现象, 与原始陶瓷结构相比衬度较为明显。总腐蚀层的厚度随温度的升高呈上升趋势, 1100 °C 腐蚀层厚度最大达 $(38\pm 5)\mu\text{m}$, 说明提高温度会加剧腐蚀程度。而温度升高至 1250 °C, 总腐蚀层

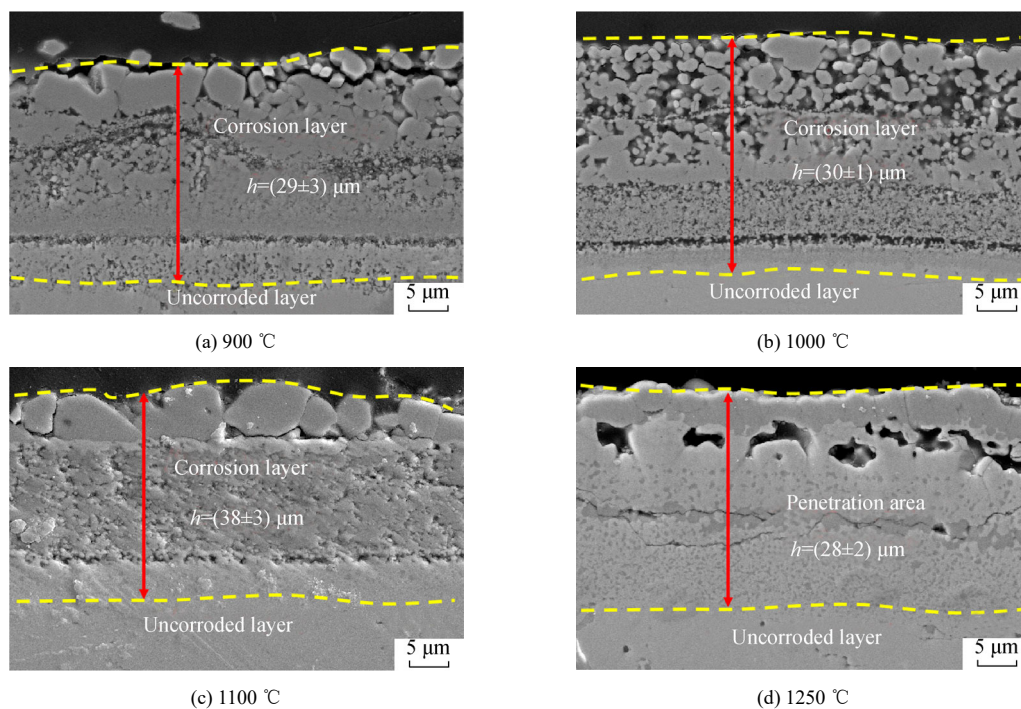
厚度反而减小, 试样表面未见大量的颗粒状生成物, 顶层附着有 $4\sim 5\mu\text{m}$ 颜色较深的熔融物质且向下扩散, 在陶瓷和熔盐的界面处形成了 $2\mu\text{m}$ 聚集层, 并逐渐渗透至 LZC 陶瓷试样中。

图 7 分别为 LGZC 陶瓷在 900~1250 °C $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中热腐蚀 5 h 后的截面形貌。腐蚀后陶瓷试样出现了明显的致密腐蚀层。900~1100 °C 时, 如图 7a~图 7c 所示, 从陶瓷的截面可以看出不同形状的晶粒, 且腐蚀层的厚度随温度的升高而增厚。当温度升高至 1250 °C 时, 腐蚀层呈现出一种和 LZC 试样在 1250 °C 腐蚀后类似的熔盐渗透的形貌, 如图 7d 所示, 颜色与原始结构相比较深。

图 8 为 LZC 及 LGZC 陶瓷材料不同腐蚀温度腐蚀 5 h 后的反应层厚度。LZC 和 LGZC 都是在 900~1100 °C 区间形成了明显的腐蚀层, 腐蚀层的厚度随温度的升高而增厚, 腐蚀层在 1100 °C 时达到最厚, 分别为 $38\mu\text{m}$ 和 $35\mu\text{m}$ 左右, 且都是在 900 °C 和 1000 °C 出现了致密的腐蚀层; 温度提高到 1100 °C 后腐蚀层变得疏松; 而在 1250 °C 腐蚀后并没有形成腐蚀层, 但是腐蚀深度却有所减小。

与此同时, 各温度下 LGZC 陶瓷试样的腐蚀深度均小于 LZC, 结合图 3b 衍射峰明显减弱的结果可

以判断: LGZC 相对具有更强的抗 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ 熔盐腐蚀能力。



h is depth of corrosion

图 6 LZC 试样热腐蚀 5 h 后的截面形貌

Fig. 6 Cross-sectional morphology of LZC specimen after hot corrosion for 5 h

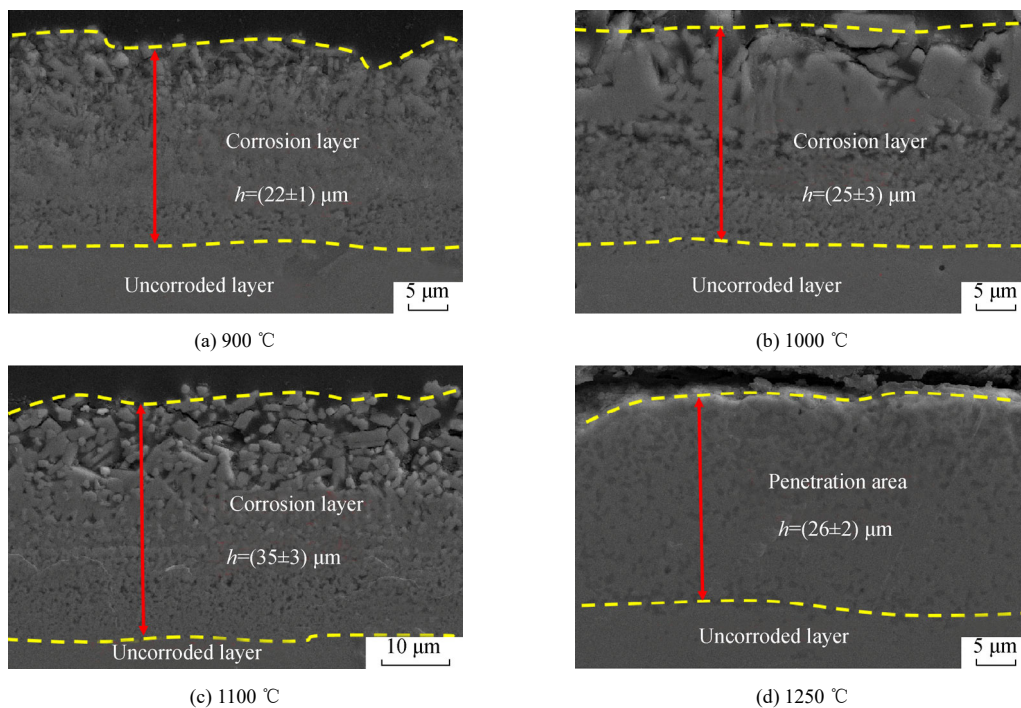


图 7 LGZC 试样热腐蚀 5 h 后的截面形貌

Fig. 7 Cross-sectional morphology of LGZC specimen after hot corrosion for 5 hours

2.4 腐蚀机理分析

2.4.1 LGZC 腐蚀反应机制

由于 2 种试样在

900~1100 °C 和 1250 °C 呈现出 2 种不同的截面形貌, 因此选取 LGZC 1000 °C 和 LGZC 1250 °C 这 2 种有代

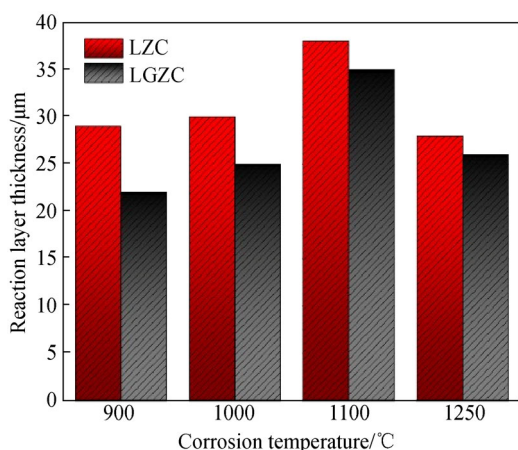


图8 900~1250 °C LZC 及 LGZC 试样腐蚀反应层厚度

Fig. 8 Thickness of corrosion reaction layer of LZC and LGZC samples at 900–1250 °C

表性的试样进行 EDS 面扫描能谱分析。从图 9 的 EDS 能谱面扫描可以看出腐蚀产物层的元素组成上存在明显的界面。较宽的腐蚀产物层中主要含有 V、La、Gd 和 Ce 元素；而中间薄薄一层的腐蚀产物中主要含有 Zr 元素。结合 XRD 及表面点扫描能谱分析结果可以确认生成了 ZrO_2 和 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$ 并分层呈现，且 V 元素的含量从上到下越来越低。

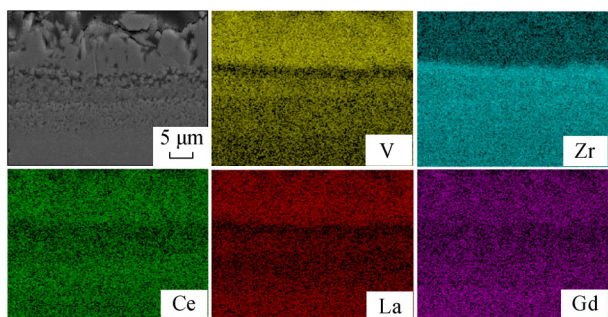


图9 LGZC 试样在 1000 °C 热腐蚀 5 h 后的截面 EDS 元素分布图

Fig. 9 Cross-sectional EDS elemental maps of LGZC specimens after hot corrosion at 1000 °C for 5 h

根据 Gibbs 相律，系统的自由度 F_0 可以由式(4)决定：

$$F_0 = C_0 - P + 2 \quad (4)$$

式中： C_0 为系统平衡时的组元数； P 为相数和环境因素(温度和压力)。当温度和压力一定时，式(4)可简化为：

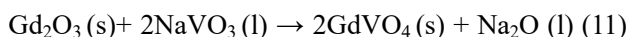
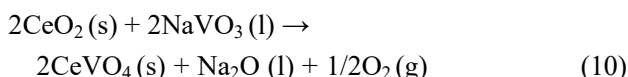
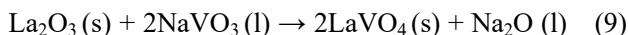
$$F_0 = C_0 - P \quad (5)$$

基于溶解-沉淀反应机理的分析，在腐蚀产物从液相沉淀结晶的过程中，液相混合物内含有的物质有 V_2O_5 、 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$ 和 ZrO_2 ，组元数 $C_0 = 3$ 。

因为系统自由度大于等于 0，所以其中的相数不大于 3，也就是 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$ 和 ZrO_2 2 种固体和 V_2O_5 1 种液体。当 2 种固体共存时，系统变量为 0，而液相成分保持不变。不过由于存在扩散作用，液相中 V 元素浓度随时间和距离而变化。所以当时间确定时，平衡系统中 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$ 和 ZrO_2 2 固相只能分层呈现，2 单相层间有明显的分界。

从图 6 截面显微照片及图 9 中的 V 元素的含量从上往下越来越低的 EDS 面扫描能谱分析结果可以看出，致密的腐蚀层可以在一定程度上抵挡熔融盐继续向下渗透进而继续与陶瓷反应。

2.4.2 Gd_2O_3 掺杂的影响 LGZC 可看作是以 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 ZrO_2 为主的加入 CeO_2 后形成的化合物，可根据 V_2O_5 和各氧化物之间的反应来预测 LGZC 与 V_2O_5 之间的反应^[25]。LGZC 陶瓷在 900~1250 °C 与 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 熔融盐接触的热腐蚀试验中，同时产生了 m-ZrO_2 、 LaVO_4 、 CeVO_4 和 GdVO_4 的热腐蚀产物。 LaVO_4 、 CeVO_4 和 GdVO_4 在热腐蚀过程中可以形成 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$ 固溶体。存在的反应如下：



由 Yokokawa 等^[26]和 Barin^[27]报告工作中的热力学数据计算各反应需要的 Gibbs 自由能和 Louis 酸碱定律可以判断，如式(6)~式(8)所示，碱性最强的 La_2O_3 很容易与 V_2O_5 反应生成 LaVO_4 ，接着 CeO_2 、 Gd_2O_3 与 V_2O_5 反应生成 CeVO_4 和 GdVO_4 。由于式(1)中 Na_2SO_4 和 V_2O_5 反应生成的中间相 NaVO_3 增强了 V^{5+} 和 Re^{3+} 的活性和迁移，从而促进了稀土氧化物(Re_2O_3)和腐蚀性盐之间的反应，生成 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$ ，即式(9)~式(11)所示。

由于 Gd_2O_3 的掺杂使得 LGZC 的碱性比 LZC 弱，结合 Louis 酸碱定律可知， La_2O_3 和 Gd_2O_3 共存的情况下 Gd_2O_3 与 V_2O_5 反应的可能性较小，促进了 LGZC 陶瓷的相稳定性，使其可以获得优异的耐热腐蚀性能。

此外，掺杂不同大小离子半径的氧化物会带来晶格畸变， La^{3+} 的半径为 0.106 1 nm，而 Gd^{3+} 的半径仅为 0.093 8 nm。掺杂的元素离子半径偏差越大，

晶格畸变越大,晶格畸变又会影响扩散作用的进行。因此,晶格畸变增加,反应层厚度降低,这也与 LGZC 陶瓷试样在各温度下腐蚀层都比 LZC 陶瓷试样的腐蚀层更薄的结果吻合。

2.4.3 高温 1250℃ 腐蚀行为分析 图 10 为 LGZC 在 1250℃ 腐蚀后发生渗透试样的 EDS 能谱。结合图 3b 的 XRD 结果分析可知,斑点状的深色区域富含 V、La、Gd 和 Ce 元素,确定为 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Gd})\text{VO}_4$; 而浅色区域富含 Zr 元素,判断为 ZrO_2 。 V_2O_5 、 Na_2SO_4 和 NaVO_3 的熔点分别为 690、884℃ 和 610℃^[28]。熔融 V_2O_5 和由式(1)产生的 NaVO_3 随着腐蚀温度升高到 1250℃ 后黏度降低,其更容易渗透到陶瓷的孔隙中^[29],并且腐蚀产物的形成速率也随着温度的升高而增加。腐蚀产物的形成填充了陶瓷的孔隙,限制了熔融 V_2O_5 的渗透速率。因此,陶瓷孔隙内的腐蚀产物在 1250℃ 发展得更快,并在短时间内堵塞孔隙,从而阻止含钒熔融盐的进一步渗透,导致陶瓷试样在 1250℃ 时的腐蚀深度比 1100℃ 时的更小。

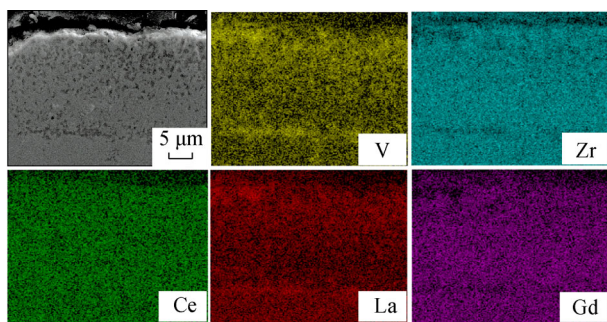


图 10 LGZC 试样在 1250℃ 热腐蚀 5 h 后的截面 EDS 元素分布图

Fig. 10 Cross-sectional EDS elemental maps of LGZC specimens after hot corrosion at 1250℃ for 5 h

3 结论

采用固相法合成制备了 LZC、LGZC 陶瓷材料,并全面研究了其在混合熔融盐($\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$)中不同温度下的热腐蚀机理,总结如下:

1) LZC、LGZC 陶瓷材料在 900~1100℃ 与 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ 发生腐蚀反应,生成了较为致密的腐蚀反应层,腐蚀反应程度随着温度的升高而增强,且在 1100℃ 时反应最剧烈。

2) LZC、LGZC 2 种陶瓷材料在 900~1250℃ 的热腐蚀机理都遵循 Louis 酸碱定律和 Gibbs 自由能的规律。由于 Gd_2O_3 的掺杂,使得 LGZC 的相对碱度下降,而且掺杂引起的晶格畸变也抑制了扩散作

用的进行,使得各温度下 LGZC 的腐蚀深度都比 LZC 要小,表明 LGZC 相对 LZC 更耐 $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ 的腐蚀。

3) 在升高温度至 1250℃ 后,2 种试样均未形成致密的腐蚀反应层,但腐蚀深度却比在 1100℃ 腐蚀后更小,这是由于 NaVO_3 随着腐蚀温度升高到 1250℃ 后黏度降低并在短时间内堵塞孔隙,从而阻止熔融盐的进一步渗透。

参考文献:

- [1] YUAN J Y, ZHANG H, ZHOU X, et al. Phase and microstructure evolution of SrCeO_3 ceramic when exposed to molten V_2O_5 at 700–1250℃ [J]. *Corros Sci*, 2018, 145: 295–306.
- [2] ZHANG B P, SONG W J, WEI L L, et al. Novel thermal barrier coatings repel and resist molten silicate deposits [J]. *Scr Mater*, 2019, 163: 71–76.
- [3] 丁坤英, 刘子剑, 王梦潇, 等. 水氧腐蚀对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 涂层裂纹扩展的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(9): 2981–2994.
- [4] DING Kunying, LIU Zijian, WANG Mengxiao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(9): 2981–2994.
- [4] 李民, 程玉贤. 航空发动机用高温防护涂层研究进展 [J]. *中国表面工程*, 2012, 25(1): 16–21.
- [5] LI Min, CHENG Yuxian. *China Surf Eng*, 2012, 25(1): 16–21.
- [5] 朱晨, 于建海, 郭亚飞, 等. 航空发动机热障涂层存在的问题及其发展方向 [J]. *表面技术*, 2016, 45(1): 13–19.
- [6] ZHU Chen, YU Jianhai, GUO Yafei, et al. *Surf Technol*, 2016, 45(1): 13–19.
- [6] 易中周, 单科, 翟凤瑞, 等. Al_2O_3 包覆 ZrO_2 粉体制备的热障涂层材料的结构与性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(3): 328–332.
- [7] YI Zhongzhou, SHAN Ke, ZHAI Fengrui, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(3): 328–332.
- [7] LIU Z, OUYANG J, WANG B, et al. Preparation and thermophysical properties of $\text{Nd}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) ceramics [J]. *Alloys Compd*, 2008, 466(1–2): 39–44.
- [8] AHMADI-PIDANI R, SHOJA-RAZAVI R, MOZAFARINIA R, et al. Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed ceria and yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings in the presence of $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ molten salt [J]. *Ceram Int*, 2012, 38(8): 6613–6620.
- [9] HABIBI M H, WANG L, LIANG J D, et al. An investigation on hot corrosion behavior of $\text{YSZ-Ta}_2\text{O}_5$ in $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{V}_2\text{O}_5$ salt at 1100℃ [J]. *Corros Sci*, 2013, 75: 409–414.
- [10] WANG L, LI D C, YANG J S, et al. Modeling of thermal properties and failure of thermal barrier coatings with the use of finite element methods: A review [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(6): 1313–1331.
- [11] CAO X Q, LI J Y, ZHONG X H, et al. $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ —A new oxide ceramic material with high sintering-resistance [J]. *Mater Lett*, 2008, 62(17–18): 2667–2669.
- [12] CAO X Q, VASSEN R, TIETZ F, et al. New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia–rare earth composite oxides [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(3): 247–251.
- [13] LEVI C G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems [J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2004, 8(1): 77–91.
- [14] XU Z H, HE L M, ZHONG X H, et al. Thermal barrier coating of lanthanum–zirconium–cerium composite oxide made by electron beam-physical vapor deposition [J]. *J Alloys Compd*, 2009, 478(1–2):

- 168–172.
- [15] MA L, MA W M, SUN X D, et al. Microstructures and mechanical properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 644: 416–422.
- [16] GUO L, GUO H B, PENG H, et al. Thermophysical properties of Yb_2O_3 doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and thermal cycling durability of $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ thermal barrier coatings[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(5): 1255–1263.
- [17] TABESHFAR M, SALEHI M, DINI G, et al. Hot corrosion of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YbSZ}$, $\text{YSZ} + \text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YbSZ}$, and YSZ thermal barrier coatings exposed to $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ [J]. *Surf Coat Technol*, 2021, 409: 126718.
- [18] GUO L, ZHANG C L, XU L M, et al. Effects of TiO_2 doping on the defect chemistry and thermo-physical properties of Yb_2O_3 stabilized ZrO_2 [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(13): 4163–4169.
- [19] XIANG J Y, CHEN S H, HUANG J H, et al. Phase structure and thermophysical properties of Co-doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics for thermal barrier coatings[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(5): 3607–3612.
- [20] WANG Y F. The improvement of thermal and mechanical properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -based pyrochlores as high temperature thermal barrier coatings[D]. Manchester, North West England, UK: University of Manchester, 2013.
- [21] 张永和. Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 掺杂对 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层材料结构与性能的影响[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2014.
- Zhang Y H. The Effect of Er_2O_3 , Yb_2O_3 and Y_2O_3 dopings on Structures and Properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coatings[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2014.
- [22] 谢敏. Er_2O_3 掺杂新型热障涂层材料结构及性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
- XIE Min. Study on the structure and properties of a new thermal barrier coating material doped with Er_2O_3 [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
- [23] YAN K, XIANG Y, YU H Y, et al. Hot corrosion mechanism and thermal cycling performance of air-plasma-sprayed $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings in the vanadate-containing molten salts[J]. *Surf Coat Technol*, 2023, 472: 129925.
- [24] CHEN C, LIANG T Q, GUO Y, et al. Effect of scandia content on the hot corrosion behavior of Sc_2O_3 and Y_2O_3 Co-doped ZrO_2 in $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ molten salts at 1000 °C[J]. *Corros Sci*, 2019, 158: 108094.
- [25] Reser M K. Phase Diagrams for Ceramists[M]. 1969 Supplement, Columbus, American Ceramic Society, OH, 1969: Fig. 2405.
- [26] YOKOKAWA H, SAKAI N, KAWADA T, et al. Chemical potential diagrams for rare earth-transition metal-oxygen systems: I, In-V-O and In-Mn-O system[J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(3): 649–658.
- [27] BARIN I. Thermochemical Data of Pure Substances[M]. third ed. VCH Verlagsgesellschaft Gmb H, Weinheim, Germany, 1989.
- [28] 华云峰, 潘伟, 李争显, 等. 热障涂层抗腐蚀研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(9): 1976–1980.
- HUA Yunfeng, PAN Wei, LI Zhengxian, et al. Rare Met Mater Eng, 2013, 42(9): 1976–1980.
- [29] TRIBIN H C, LOFTUS J, SATTERFIELD C N. Viscosity of the vanadium pentoxide-potassium sulfate eutectic[J]. *J Chem Eng Data*, 1966, 11(1): 44–45.

Corrosion Resistance of Gd-doped $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ Ceramic Materials to $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ Molten Salts

QU Xiaofu^{1,2,3}, XIE Min^{1,2,3}, SONG Xiaowei^{1,2,3}, ZHANG Yonghe^{1,2,3}, SONG Xiwen^{1,2,3}, WANG Zhigang^{1,2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Nei Mongol, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Material and Devices, Baotou 014010, Nei Mongol, China; 3. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Baotou 014010, Nei Mongol, China)

Extended Abstract

Introduction One of the major reasons for the failure of thermal barrier coating materials is the corrosion caused by the reaction between aeroengine thermal barrier coating materials (TBC) and $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ in fuel under high-temperature service conditions. Conventional TBCs are difficult to meet the increasingly harsh high-temperature service environment. It is thus necessary to develop new and more corrosion-resistant thermal barrier coating materials. Among the materials to replace conventional TBC, $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ (LZC) ceramics are considered as potential TBC candidates due to their high sintering resistance, low thermal conductivity and high thermal expansion coefficient. Also, the thermal conductivity of LZC can be effectively reduced by using Re^{3+} with large mass and small radius doping at La^{3+} . Therefore, the modified $(\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ (LGZC) doped with Gd^{3+} , which is a rare-earth element and has a smaller ionic radius, can further reduce the thermal conductivity of the material and improve the mechanical properties of the material through fine-grain strengthening. However, the existing reports on the hot corrosion resistance of $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ molten salt of LZC and LGZC materials are more limited to the strong corrosive properties at $< 1050\text{ }^\circ\text{C}$, while the actual service temperature of the coating often exceeds $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Methods In this work, ZrO_2 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , CeO_2 and other oxide powders were used as raw materials, and LZC and LGZC ceramic samples were prepared by a high-temperature solid-state reaction method. A typical mixed salt of $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (in a molar ratio of 1:1) was used as a corrosive medium. V_2O_5 and Na_2SO_4 powders were mixed. The mixed powder was evenly spread on the surface of the ceramic sample at a concentration of 10 mg/cm^2 , and then the coated ceramic sample was placed in a box-type resistance box and treated at 900, 1000, 1100 and $1250\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h for thermal corrosion, respectively.

The phase composition of LZC and LGZC samples before and after hot corrosion was determined by a model D8 X-ray diffractometer (XRD, Bruker Co., Germany). The microstructure and morphology were characterized by a model Sigma 500 scanning electron microscope (SEM, ZEISS Co., Germany) equipped with energy dispersive spectrometer (EDS).

Results and discussion LZC and LGZC ceramic specimens with a single pyrochlorite structure were synthesized. After corrosion, the diffraction peak of LGZC reduces, compared to that of LZC ceramic samples. There are mainly (La, Ce, Gd) VO_4 , t- ZrO_2 and m- ZrO_2 on the surface according to the SEM images and EDS results. The content of (La,Ce,Gd) VO_4 increases with the increase of temperature in the range of 900–1100 °C, and decreases after corrosion at 1250 °C. From the micromorphology after corrosion, the ceramic surface of LZC specimens after corrosion at 900–1100 °C is mainly rod-like grains and granular clusters, while LGZC has more rod-like grains rather than granular grains. After corrosion at 1250 °C, the surface of the LGZC specimen is granular crystals with intracrystalline pores. LZC and LGZC both form an obvious corrosion layer at 900–1100 °C, and the thickness of the corrosion layer increases with the increase of temperature, and the corrosion layer becomes the thickest at 1100 °C (*i.e.*, 38 μm and 35 μm), respectively. However, after corrosion at 1250 °C, the corrosion layer does not form and the corrosion depth decreases, and the darker molten salt penetrates further downward, showing two completely different microscopic morphologies. Also, the corrosion depth of LGZC is smaller than that of LZC at different temperatures.

Conclusions LZC and LGZC ceramic materials reacted with $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ at 900–1100 °C to form a relatively dense corrosion reaction layer, and the corrosion reaction degree increased with the increase of temperature, and the reaction was most intense at 1100 °C. The hot corrosion mechanism of LZC and LGZC ceramic materials at 900–1250 °C followed Lewis's acid-base law and Gibbs's free energy. The relative alkalinity of LGZC decreased, and the corrosion depth of LGZC was smaller than that of LZC at different temperatures due to the doping of Gd_2O_3 . The corrosion resistance of ceramic materials was reflected in the corrosion depth, the smaller the corrosion depth, the stronger the corrosion resistance of the ceramic materials. Therefore, LGZC was more resistant to $\text{V}_2\text{O}_5+\text{Na}_2\text{SO}_4$ corrosion than LZC in this case. After the temperature increased to 1250 °C, neither of the two samples formed a dense corrosion reaction layer, and the corrosion depth was smaller than that after corrosion at 1100 °C because the viscosity of NaVO_3 decreased with the increase of the corrosion temperature to 1250 °C and blocked the pores in a short time, thus preventing a further penetration of the molten salt.

Keywords thermal barrier coating materials; lanthanum-based zirconate ceramic materials; molten salt corrosion; divanadium pentaoxide; sodium sulfate