

文章编号:1674-8190(2018)04-464-19

氧化锆基陶瓷热障涂层的研究进展

张巍

(派力固(大连)工业有限公司 质控课,大连 116600)

摘要: 氧化锆基陶瓷热障涂层是航空发动机的关键技术。根据一元氧化物、二元氧化物和多元氧化物掺杂稳定二氧化锆(ZrO_2)热障涂层的相关研究报道,系统地总结了氧化锆基陶瓷热障涂层在相稳定性、服役温度、热循环寿命、热导率、热膨胀系数等方面取得的进展;在此基础上,指出了氧化锆基陶瓷热障涂层的未来研究与发展方向。

关键词: 二氧化锆;热障涂层;掺杂;热导率;热膨胀系数

中图分类号: V254.2; V261.93⁺3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.16615/j.cnki.1674-8190.2018.04.003

Progress on Zirconia-based Ceramics for Thermal Barrier Coatings

Zhang Wei

(Quality Control Department, Plibrico(Dalian) Industries Co., Ltd., Dalian 116600, China)

Abstract: Zirconia-based ceramics for thermal barrier coatings is a key technology of aircraft engine. According to the investigation report of stable zirconia-based ceramics for thermal barrier coatings doped with one component oxide, two component oxides and multi component oxides, the progress on zirconia-based ceramics for thermal barrier coatings in phase stability, service temperature, thermal cycle life, thermal conductivity and coefficient of thermal expansion is systematically summarized. On this basis, the future research and development trend of zirconia-based ceramics for thermal barrier coatings are prospected.

Key words: zirconia; thermal barrier coatings; doping; thermal conductivity; coefficient of thermal expansion

0 引言

航空发动机涡轮叶片表面多使用陶瓷热障涂层(Thermal Barrier Coatings,简称TBCs)将喷气发动机的高温部件与高温燃气隔开,以改善高温部件的服役条件,一方面可以提高涡轮叶片的服役寿命,另一方面可以节约燃料。为了使陶瓷热障涂层与金属基体能够良好的结合以具有较好的隔热性能,陶瓷热障涂层必须具备以下性能:①较低的热导率;②热膨胀系数与金属基体匹配;③高温下保持良好的相稳定性^[1-2]。陶瓷热障涂层主要的制备技术有等离子喷涂、电子束物理气相沉积、激光熔覆、高速火焰喷涂和爆炸喷涂等,其中最常用的两

种制备方法是等离子喷涂(Plasma Spray,简称PS)和电子束物理气相沉积(Electron Beam-Physical Vapor Deposition,简称EB-PVD)。

ZrO_2 存在三种晶型:单斜(m)、四方(t)和立方(c),其中单斜晶体的热膨胀系数为 $6.5 \times 10^{-6}/^\circ C$,立方晶体的热膨胀系数为 $1.05 \times 10^{-5}/^\circ C$ ^[3],而涡轮叶片常用的镍基合金的平均热膨胀系数为 $1.7 \times 10^{-5}/^\circ C$, ZrO_2 具有陶瓷材料中与合金基体最接近的热膨胀系数。 ZrO_2 的熔点为 $2715^\circ C$,热导率为 $(1.60 \sim 2.03) W/(m \cdot K)$ ^[4],国内外已将 ZrO_2 作为陶瓷热障涂层的首选材料^[5-6]。但随着航空燃气涡轮机向高流量比、高推重比、高进口温度方向发展,传统的 ZrO_2 热障涂层已逐渐无法满足需求。目前,世界各国对新型 ZrO_2 热障涂层的开发进行了大量研究,取得了一系列研究成果,通过采用一元氧化物、二元氧化物或多元氧化物共同掺杂稳定 ZrO_2 热障涂层,可以

进一步提高涂层的相稳定性、服役温度、热循环寿命,降低热导率。

本文对氧化锆基陶瓷热障涂层的相关研究报道加以汇总,系统地总结了氧化锆基陶瓷热障涂层的研究进展。

1 纯 ZrO₂ 陶瓷涂层

ZrO₂ 陶瓷具有熔点高、热导率低、化学稳定性好和断裂韧性高等特点,但高温下纯 ZrO₂ 会发生晶型转变,当 t 相转变为 m 相时,伴随 4%~6% 的体积膨胀,导致涂层内部产生很大的内应力,造成涂层开裂或脱落。尽管采用纳米粉体取代常规微米级粉末可以部分解决涂层脆性大、易产生裂纹和孔隙率较高等问题^[7],当温度低于 1 100 °C 时,纳米 ZrO₂ 涂层虽可保持纳米结构,但已出现粒径随服役温度和时间增加而增大的趋势,涂层内部缺陷减少,声子散射降低,热导率增大^[8]。王令双等^[9]以纯 Zr 作为原料,先采用电火花沉积技术在 NiCrAlY 结合层上沉积出厚度为 150 μm 的 Zr 涂层,再通过微弧氧化的方法将 Zr 涂层氧化成 ZrO₂ 涂层,此方法虽可原位制备出 ZrO₂ 涂层,但涂层的使用温度及热震循环寿命均较低,经 950 °C 热障循环 19 次后便失效。因此,无论是将纯 ZrO₂ 陶瓷纳米化,还是原位法生成纯 ZrO₂ 涂层,都无法满足其作为热障涂层使用,故想要在高温下应用 ZrO₂ 陶瓷热障涂层,只有通过抑制 ZrO₂ 相变的方法来实现。为了抑制 ZrO₂ 在高温下的相变,提高涂层的使用寿命,常用的办法是添加稳定剂。稳定剂既可添加一种也可添加两种,甚至还可在一元和二元稳定 ZrO₂ 的基础上,同时添加多种稳定剂。

2 一元氧化物掺杂稳定 ZrO₂ 热障涂层

为了有效抑制纯 ZrO₂ 在高温下的相转变,早期通过在 ZrO₂ 中添加 MgO 和 CaO 来稳定四方相结构。20 世纪 70 年代末,发现将 Y₂O₃ 添加至 ZrO₂ 制得的热障涂层具有热导率低、热膨胀系数高和化学稳定性好等特点,被认为是近乎理想的 TBCs 材料,之后一直被广泛应用于航空及固定式燃气汽轮机中^[10]。其他稀土元素钪(Sc)和镧系元素(La、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Er、Yb)由于具有特殊的电子层结构、活性及较低的电负性、较高的化学

稳定性和熔点、对其他元素具有较强的吸附能力、在 ZrO₂ 中有限固溶而产生晶格畸变并且随着掺杂剂尺寸的增大晶格畸变相应增大^[11],掺杂上述稀土元素可在某方面一定程度地提高 ZrO₂ 热障涂层的性能。

2.1 MgO

MgO 是最早使用的 ZrO₂ 稳定剂。1975 年,采用 MgO 稳定的 ZrO₂ 热障涂层的 RB211 发动机环形燃烧室的局部温度可降低 50 °C 以上,使燃烧室的寿命提高了近两倍^[12]。MgO 的引入也能提高 ZrO₂ 热障涂层高温热循环的热稳定性^[13]。S. C. Farmer 等^[14]研究了含有 8.1 和 11.3 mol% MgO 的部分稳定氧化锆的分解,指出经 1 800 °C 热处理后的试样中平衡分解产物为 m 相 ZrO₂ 和 MgO 的混合物;而经过 1 400~1 600 °C 热处理的试样中很难形成 ZrO₂ 和 MgO 的混合物,形成了亚稳态的中间分解产物。而 MgO 完全稳定的 ZrO₂ 涂层在 1 400 °C 时,由于 MgO 会在热循环中从固溶体中析出,导致涂层的热导率增大^[15]。近年来,S. M. Sim 等^[16]重新研究了 MgO-ZrO₂ 体系的相变,指出 MgO 的添加降低了 ZrO₂ 的 m 相与 t 相的转变温度,在 1 070 °C 时 1 mol% MgO 可固溶于 m-ZrO₂ 内,并发现相变过程中存在着亚稳态、有序的中间相 Mg₂Zr₅O₁₂ (δ 相)和 MgZr₆O₁₃ (γ 相)。李闯等^[17]研究了 MgO 稳定的 ZrO₂ 热障陶瓷涂层对活塞的影响,指出涂层的厚度由 0.2 增加到 1.0 mm,活塞顶层、过渡层和基体的最大热应力均随之减小,这有利于降低涂层剥落的倾向,延长涂层的使用寿命,提高发动机的热效率。

2.2 CaO

在早期的陶瓷热障涂层中,CaO 稳定 ZrO₂ 热障涂层是应用较成功的。CaO 或 MgO 的引入可以增强 ZrO₂ 热障涂层耐熔融金属的侵蚀和抗碱性炉渣侵蚀性。V. S. Stubican^[18]研究表明,CaO 稳定的 ZrO₂ 中 c 相在 1 140 °C 以下时不稳定;MgO 稳定的 ZrO₂ 中 c 相在 1 400 °C 以下时不稳定。在燃气的硫化作用下,CaO、MgO 会从固溶体中析出,降低了对 ZrO₂ 的稳定作用^[19]。R. A. Miller^[20]指出,MgO 和 CaO 稳定的 ZrO₂ 热障涂层存在从 c 相向 m 相转变的失稳问题,含有过量

m 相 ZrO_2 的材料在冷却过程中会从高温的 t 相转变为低温的 m 相,相变会引起体积变化,因此不适宜作为结构材料。

2.3 Y_2O_3

早期的 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 热障涂层(YSZ)中含有 12%~20%(w)的 Y_2O_3 ,可形成完全稳定的 c 相,虽可避免高温下 t 相和 m 相之间的转变,但抗热震性能不佳。随后 P. Boch 等^[21]发现,降低 Y_2O_3 的添加量至 6%~8%(w)会使 ZrO_2 热障涂层具有更佳的性能,YSZ 热障涂层的性能优于 ZrO_2 -MgO 和 ZrO_2 -CaO 热障涂层,且 Y_2O_3 的引入会在 ZrO_2 内产生氧空位和置换原子等点缺陷,进而散射声子,因此可降低材料的热导率^[22]。李闯等^[23]研究发现,YSZ 涂层和 MgO 部分稳定 ZrO_2 热障涂层都会使硅铝合金活塞表面温度明显升高、应力增大,但 YSZ 涂层对基体温度影响更大,MgO 部分稳定 ZrO_2 热障涂层对热应力影响更大。现今, Y_2O_3 已基本取代 MgO 和 CaO 作为稳定剂,也是目前应用最为广泛的 ZrO_2 稳定剂。 Y_2O_3 掺杂后的 ZrO_2 热障涂层具有高熔点 2 700 °C、低导热系数(2~3) W/(m·K)、与高温合金相匹配的热膨胀系数($0.9\sim 1.1$) $\times 10^{-5}$ /°C、高断裂韧性(6~9) MPa·m^{1/2} 等其他优异的机械性能^[24]。

YSZ 的性能主要与杂质含量、厚度、孔隙率、界面粗糙度和界面晶体结构等因素有关。(1)原料中的杂质含量。D. Harold^[25]发现,溶胶-凝胶法制备的 8YSZ 粉体中 SiO_2 的含量会影响粉体的性能;R. A. Miller 等^[26]通过试验证明,等离子喷涂的 YSZ 热障涂层中杂质 SiO_2 的量从 0.1%增加到 1.0%(w)可导致涂层使用寿命降低 5 倍;L. Xie 等^[27]发现,YSZ 中的杂质 SiO_2 促进了材料的烧结,增加了材料高温时的弹性模量和残余应力,从而降低了材料的抗热冲击能力及使用寿命;黄红卫等^[28]也指出, SiO_2 与 YSZ 热膨胀系数差异增加了裂纹扩展速度,降低了涂层的抗热震性能。(2)涂层厚度。何箐等^[29]研究表明,当粘结层厚度一定时,随着 YSZ 层厚度的增加,涂层的结合强度逐渐减小,且拉伸断裂位置由粘结层/陶瓷层界面逐渐向陶瓷层移动,表明陶瓷层的内聚强度逐渐降低。当粘结层厚度为 100 μ m 时,随着 YSZ 层厚度的增加,材料的抗热震性能先提高后降低,热循环寿命

逐渐提高。(3)孔隙率。廖红星等^[30]研究发现,陶瓷层与界面孔隙率也会对热障涂层寿命产生影响,高孔隙率热障涂层比致密热障涂层的寿命增加 1 倍,这是由于高孔隙率热障涂层在陶瓷层及界面处存在更多的孔隙和微裂纹,释放了热障涂层中积累的应变能。M. Friis 等^[31]指出,当采用等离子喷涂工艺制备 YSZ 热障涂层时,涂层内部易产生孔隙。S. H. Leigh 等^[32]和 J. Ilavsky 等^[33]研究发现,涂层中的孔隙可以减低涂层的热导率和热应力,提高隔热性能,A. Scriverani 等^[34]和 S. J. Dong 等^[35]也论证了涂层中的孔隙率可提高涂层的循环氧化寿命。(4)界面粗糙度。在近期的研究中,N. Curry 等^[36]和 R. Eriksson 等^[37]分别指出,YSZ 陶瓷层与结合层的界面粗糙度是影响热障涂层使用寿命的重要因素,较高的界面粗糙度可以延长涂层的热疲劳寿命,当界面粗糙度较低时涂层主要以界面破坏为主,而当界面粗糙度较高时涂层主要以 YSZ 陶瓷层的破坏为主。M. Gupta 等^[38]通过有限元模拟计算发现,较高的陶瓷层与结合层的界面粗糙度比较低的界面粗糙度发生的应力反演时间短,预测出具有较高界面粗糙度的热障涂层的使用寿命更长,这与上述实验结果相一致。(5)界面晶体结构。牟仁德等^[39]采用 EB-PVD 法在镍基高温合金上制备了 YSZ 涂层,涂层在涂层/基体界面处呈柱状晶结构,且柱状晶体与底层结合牢固,该柱状晶体可使涂层具有良好的应变容限,可提高涂层的服役寿命。

当涂层晶粒尺寸达到纳米级时,由于晶粒尺寸效应和大量晶界的存在,材料的性能将得到提高,纳米 ZrO_2 热障涂层比常规微米 ZrO_2 热障涂层具有更佳的力学和热学性能。R. S. Lima 等^[40-41]指出具有较宽泛粒度分布的原料比较窄粒度分布的原料更能在喷涂过程中保持纳米结构,且纳米 YSZ 涂层比普通涂层的表面更光滑,显微硬度和弹性模量随之增大。陈煌等^[42-43]在国内首次用 PS 技术制备出纳米 ZrO_2 热障涂层,发现纳米 YSZ 涂层颗粒分布在(60~120) nm 间,物相由 t 相和 c 相组成,纳米 YSZ 涂层比常规 YSZ 涂层具有更高的显微硬度和更低的表面粗糙度。Chen H 等^[44-45]发现纳米和常规 YSZ 涂层的热膨胀系数相近,但热扩散率相差较大,纳米 YSZ 涂层的热扩散率为($1.80\sim 2.54$) $\times 10^{-3}$ cm²/sec,而常规 YSZ 的热扩散率为($2.25\sim 3.57$) $\times 10^{-3}$ cm²/sec。同时,

纳米 YSZ 涂层具有更低的气孔率、更高的硬度和结合强度。A. Keyvani 等^[46]指出纳米 YSZ 涂层内的热应力小于传统 YSZ 涂层,在热循环过程中,纳米 YSZ 涂层的弹性模量变化小于传统 YSZ,且纳米 YSZ 涂层具有更好的抗氧化性和抗热腐蚀性。梁波等^[47]制备出由约 100 nm 的柱状晶粒组成的层状结构 YSZ 涂层,发现该涂层是一种微裂纹涂层,可以有效缓解热震过程中产生的热应力,并且纳米 YSZ 涂层经热震循环后主要是两条纵向裂纹间的涂层破坏,而普通 YSZ 涂层则是陶瓷层与结合层间的开裂,因此纳米 YSZ 涂层比常规 YSZ 涂层具有更好的抗热震性能。张玉娟等^[48]采用纳米 8YSZ 粉末(颗粒直径(30~50) nm,晶粒尺寸约 12 nm)作为原料,利用 PS 工艺制备 250 μm 厚的 YSZ 涂层,结果表明采用纳米粉末制备的 YSZ 涂层内部孔洞数量较多且细小弥散,圆形的孔洞尺寸多在 300 nm 内,该种形式的孔洞利于涂层的隔热与抗热震性能;而采用普通粉末制备的 YSZ 涂层内部孔洞分布不均且形状不规则,尺寸达数微米,此种孔洞易彼此连成开孔,成为裂纹源。纳米 YSZ 涂层由鱼骨状畴结构的非转变型 t 相与 c 相组成。Liang B 等^[49]指出纳米 YSZ 涂层中的裂纹扩展沿晶界进行,路径较长,而常规 YSZ 涂层的裂纹扩展为沿晶断裂和穿晶断裂,因此纳米 YSZ 涂层具有更高的抗热震断裂能力。与常规 YSZ 涂层一样,纳米结构的 YSZ 涂层的厚度也直接影响着涂层的抗热震性能,Wang W Q 等^[50]指出,纳米 ZrO₂ 涂层的厚度由 100 增加到 500 μm 时,涂层的抗热震性能下降。

虽然 YSZ 具有热导率低、热膨胀系数高和高温相稳定性好的特点,但 YSZ 在使用中还存在着以下问题:(1)服役温度不能超过 1 200 $^{\circ}\text{C}$,当高于此温度时,产生的相变会导致体积膨胀;同时由于烧结产生涂层致密化,一方面涂层的孔隙率和微裂纹数量减少,导致热导率增大,隔热性能下降,另一方面涂层的容应变能力降低而热应力增大,最终导致 YSZ 脱落^[51],因此 YSZ 已不能满足涡轮进口温度进一步提高的需求;(2)高温环境下,陶瓷层与粘结层间生成热生长氧化物(TGO),在热循环过程中,由于陶瓷层、粘结层、TGO 的热膨胀系数不匹配,在界面处易产生热失配应力,导致 YSZ 脱落^[52-53];(3)空气中或飞机跑道上的颗粒物进入燃烧室后,在高温下易形成玻璃态沉积物 CMAS

(CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂ 等的简称),CMAS 与 YSZ 中的 Y₂O₃ 反应,加速了相变,导致 YSZ 内部产生裂纹^[54-55];(4)燃料中的杂质对 Y₂O₃ 的腐蚀造成稳定剂降低,导致 ZrO₂ 相的不稳定性,在使用低品质燃油和混合燃料时杂质腐蚀问题尤为严重^[56]。

2.4 Sc₂O₃

R. L. Jones^[57]研究表明,Sc₂O₃ 稳定的 ZrO₂ (SSZ)等离子喷涂涂层具有单一的 t-ZrO₂,比 YSZ 具有更优的耐熔融钒酸盐、硫酸盐腐蚀的性能,当涂层经过 900 $^{\circ}\text{C} \times 160 \text{ h}$ 、熔融 NaVO₃ 工况下的腐蚀后无明显变化,而 YSZ 与 NaVO₃ 强烈反应生成 YVO₄。SSZ 涂层的高温相稳定性还有待进一步研究。

2.5 In₂O₃

R. L. Jones 等^[58]研究表明,In₂O₃ 对 ZrO₂ (ISZ)涂层有一定的相稳定作用,涂层经 900 $^{\circ}\text{C} \times 550 \text{ h}$ 热处理后,只有小于 1% (w)的 m 相生成。ISZ 涂层具有比 YSZ 涂层更佳的抗钒酸盐腐蚀性。ISZ 涂层的高温相稳定性还有待进一步研究。

2.6 CeO₂/Ce₂O₃

CeO₂ 对 ZrO₂ 具有较好的稳定效果,甚至 CeO₂-ZrO₂ (CSZ)的某些性能优于 YSZ。S. K. Tadokoro 等^[59]制备出比表面积大于 120 m²/g、平均孔径 9 nm 的超细 CSZ 粉体,粉体经过 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后为完全稳定的 t 相。P. D. Harmsworth 等^[60]研究表明,CSZ 涂层具有较低的热导率和较高的热膨胀系数、断裂韧性、热冲击强度。当 CeO₂ 添加量小于 20% (w)时,涂层由 m 和亚稳态四方相 t' 相的 ZrO₂ 组成;当 CeO₂ 添加量大于 20% (w)时,涂层仅由亚稳态 t' 相的 ZrO₂ 组成。E. Y. Lee 等^[61]也指出,提高 CeO₂ 的含量有助于增强体系的相稳定性及提高涂层的热循环寿命,但不同于上述 Harmsworth 等研究结果的是:当 CeO₂ 添加量为 16%~18% (w)时,涂层仅由 t' 相 ZrO₂ 组成,而当 CeO₂ 添加量为 20%~26% (w)时,涂层由亚稳态的 t' 相和 c' 相共同组成。在热循环过程中,t' 相和 c' 相分解为 t 相和 c 相,而在冷却过程中一些 t 相转变为 m 相。S. Y. Park 等^[62]研究发

现,CSZ比YSZ具有更好的耐钒酸盐热腐蚀性能。S. Sodeoka等^[63]发现随着 CeO_2 的引入量在0~70 mol%范围内增加,涂层的热导率逐渐减小至 $0.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,而热膨胀系数可增大至 $1.25 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$,当加入量为30 mol%时涂层具有最大的硬度。但是, CeO_2 在高温下会发生 $\text{Ce}^{4+}(\text{CeO}_2)$ 和 $\text{Ce}^{3+}(\text{Ce}_2\text{O}_3)$ 的循环转变,影响了涂层的力学性能和高温稳定性能。R. L. Jones^[64]也指出 CeO_2 的加入会降低涂层的抗高温烧结性能,影响了其在高温工况下的使用。

2.7 Nd_2O_3

K. A. Khor等^[65]研究表明,添加2~7 mol%的 Nd_2O_3 可以有效稳定 $t\text{-ZrO}_2(\text{NSZ})$,涂层经过 $1400^\circ\text{C} \times 10 \text{ h}$ 热处理后,由 t 相转变为 c 相。但NSZ涂层在热循环冷却过程中 t 相转变为 m 相,且 m 相的含量比相同含量 Er_2O_3 或 Sm_2O_3 稳定的 ZrO_2 涂层中多,因此 Nd_2O_3 对 ZrO_2 的稳定作用不如 Er_2O_3 和 Sm_2O_3 。而当 Nd_2O_3 添加量增加至8和10 mol%时,可以得到稳定的 c 相,涂层经过高温 1400°C 热处理后,出现一些 t' 相。采用PS技术制备的NSZ涂层中 m 相比原料粉末中的少,表明“双熔融”可以更加有效地稳定 t 相。但涂层在热循环中,由于 Nd^{3+} 在高温下易发生迁移,导致 c 相向 t 相和 t 相向 m 相的转变。

2.8 Sm_2O_3

K. A. Khor等^[66]研究了掺杂2~10 mol%的 Sm_2O_3 对 $\text{ZrO}_2(\text{SSZ})$ 涂层性能的影响,由SSZ粉末及涂层的晶胞参数可知 Sm_2O_3 与 ZrO_2 形成完全的固溶体,并且无相分解。含有2~6 mol%的 Sm_2O_3 的 ZrO_2 粉料及涂层的四方度分别为1.0195和1.0178,在此掺杂量下的SSZ涂层相组成为 t' 相。而当掺杂量为7 mol%时,涂层晶相为全部的 c 相。

2.9 Gd_2O_3

M. N. Rahaman等^[67]研究了 Gd_2O_3 作为稳定剂稳定 $\text{ZrO}_2(\text{GSZ})$ 热障涂层的性能,指出引入 Gd_2O_3 为4 mol%时,GSZ具有比YSZ更低的烧结速率和更低的热导率,但抵抗亚稳态四方相 t' 相失稳的能力不如YSZ,高温下 t' 相分解的驱动

力受多种因素影响,有待进一步研究。

2.10 Er_2O_3

K. A. Khor等^[68]研究了掺杂2~10 mol%的 Er_2O_3 对 $\text{ZrO}_2(\text{ESZ})$ 球形粉体和涂层的影响,结果表明:ESZ球形粉体和涂层的四方度分别为1.0184和1.0186。当 Er_2O_3 掺杂量为6 mol%时,ESZ涂层由 t' 相组成;当掺杂量为7 mol%时,涂层由 c 相组成。

2.11 Yb_2O_3

S. Stecura^[69]研究了 Yb_2O_3 掺杂 ZrO_2 涂层的性能,指出 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉末及PS涂层中均有 m 相、 c 相、 t 相和 $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ 相,但在涂层中还发现了一种衍射峰很弱的未知相,有待进一步研究。 1120°C 的热循环测试结果表明, $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 的热循环寿命比YSZ提高近30%。 Yb_2O_3 的最佳掺杂量为 $\omega(\text{Yb}_2\text{O}_3)=12.4\% \sim 14.7\%$,当掺杂量超过此范围时,涂层的使用寿命快速下降。 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 涂层与YSZ涂层的失效方式类似,均是在陶瓷层与结合层界面处产生裂纹。Feng J等^[70]发现 Yb_2O_3 的掺杂量在3~10 mol%内时, $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 体系经过 $1600^\circ\text{C} \times 10 \text{ h}$ 烧结后的相组成与 Yb_2O_3 的掺杂量有关,当掺杂量为3%~4%时,相组成为 m 相、 t 相和 t' 相;当掺杂量为5%~6%时,相组成为 t 相、 t' 相和 c 相;当掺杂量为7%~10%时,相组成为单一的 c 相。 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 体系的热导率在室温下掺杂10%的 Yb_2O_3 时最低,而在高温下掺杂5%时最低,该体系高温、低温的热导率均低于YSZ, Yb 较大的原子量和 t' 相的存在是该体系具有较低热导率的主要原因。

2.12 小结

在一元氧化物掺杂稳定 ZrO_2 热障涂层方面,不同氧化物对 ZrO_2 的相稳定程度和稳定机理因稳定剂类型、含量、颗粒尺寸等因素而各有不同。由于二价氧化物 MgO 或 CaO 作为稳定剂的热障涂层存在晶相从 c 相向 m 相转变的失稳问题,已不再用来单独稳定 ZrO_2 。在新型三价稀土氧化物掺杂剂方面,随着稀土阳离子的半径从 Sc^{3+} 增大到 Y^{3+} ,对 ZrO_2 的稳定作用逐渐增大;但阳离子半径由 Y^{3+} 进一步增大到 La^{3+} ,稳定作用则逐渐

下降^[71]。同时,由于三价氧化物在 ZrO_2 中一般是有限固溶,在一定温度范围或热循环周期内可以提高涂层的相稳定性、降低热导率,但随着温度的升高或热循环时间的延长,其固溶度下降,无法从根本上抑制 ZrO_2 的固有相变,且掺杂量需严格控制,否则会造成涂层高温烧结,降低隔热性能。 CeO_2 的引入虽可降低涂层的热导率、提高涂层的相稳定性、热膨胀系数、断裂韧性、热冲击强度、耐热腐蚀性能、热循环寿命等,但却降低了涂层的抗高温烧结性能,导致涂层失效; Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Gd_2O_3 等掺杂剂虽可提高 ZrO_2 热障涂层某方面性能,但综合性能均不如 Y_2O_3 掺杂稳定的 ZrO_2 热障涂层。因此,目前在一元氧化物稳定 ZrO_2 体系中,YSZ 因具有热导率低、热膨胀系数高和高温相稳定性好等特点,其地位仍是无法替代的。

3 二元氧化物掺杂稳定 ZrO_2 热障涂层

为了解决一元氧化物稳定 ZrO_2 热障涂层的不足,可在一元氧化物稳定 ZrO_2 热障涂层的基础上再引入另外一种氧化物稳定剂,构成二元氧化物稳定 ZrO_2 热障涂层。用来稳定 ZrO_2 热障涂层的氧化物都具有以下特点:(1)较高的化学稳定性;(2)较高的熔点;(3)可在 ZrO_2 中固溶。在一元氧化物稳定 ZrO_2 热障涂层中, Y_2O_3 - ZrO_2 体系是具有相对较佳热物理性能的热障涂层,因此为了进一步提高 ZrO_2 热障涂层的性能,目前研究最多的二元氧化物稳定 ZrO_2 是在 Y_2O_3 - ZrO_2 的基础上再引入一种其他氧化物。其他氧化物既可以是稀土氧化物,也可为非稀土氧化物。Y. A. Tamarin 等^[72] 研究发现,在 YSZ 中引入二价过渡金属氧化物可以降低涂层的热导率 20%~30%,其原理是二价过渡金属氧化物引入后使晶格中产生空位和畸变,引起声子散射,进而降低声子的平均自由程。

3.1 稀土氧化物与 Y_2O_3 掺杂稳定 ZrO_2 热障涂层

3.1.1 Sc_2O_3 - Y_2O_3

由于 Sc 的原子量和离子半径比其他稀土元素小得多,且外层电子结构与 Y 的相似,因此 Sc_2O_3 和 Y_2O_3 存在着相似的化学性质,常被用来共同掺杂稳定 ZrO_2 ,制备成 Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 热障涂层(SYSZ)。R. L. Jones 等^[73] 等研究发现涂层经过

1 400 °C × 140 h 热处理后, SYSZ 比 YSZ 具有更强的高温相稳定作用, SYSZ 涂层中具有更少的 m 相。SYSZ 比 YSZ 具有 5~10 倍更强抵抗 $NaVO_3$ 等钒酸盐腐蚀的能力,但 Sc_2O_3 和 Y_2O_3 的比例需严格控制, Y_2O_3 需控制在 10~20% (w), 否则富 Y_2O_3 的 SYSZ 会与 $NaVO_3$ 等钒酸盐产生化学反应生成 YVO_4 , 降低涂层的抗腐蚀能力。M. Leoni 等^[74] 研究指出 SYSZ 比 YSZ 具有更好的高温四方相稳定作用, 等离子喷涂的 6.57 mol% Sc_2O_3 -1 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 涂层经过 1 400 °C × 100 h + 1 480 °C × 24 h 热处理后, t- ZrO_2 相保持率为 96.7%, 而相同条件下 4.5 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 涂层的 t- ZrO_2 相则分解为两种新的四方相和单斜相, 分别为 44.8%、46.5% 和 8.7%。但 SYSZ 的高温烧结速率大于 YSZ 的, 且随着热循环时间的延长出现 m 相, 其含量随热循环时间的延长而增加。Liu H F 等^[75] 以化学共沉淀法合成出 8 mol% Sc_2O_3 -0.6 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 粉末, 发现 SYSZ 经过 1 500 °C × 300 h 热处理后仍为单一的 t' 相, 表现出了优异的高温相稳定性; 而相同条件下 8YSZ 中的 m 相则高达 49.4 mol%。同时还发现, SYSZ 的热导率为 1.14~1.38 W/(m·K), 低于 YSZ 的, 且 SYSZ 比 YSZ 具有更好的抗烧结性能。李其连等^[76] 制备的 7.1 mol% Sc_2O_3 -1.5 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 粉末及涂层在室温下均为单一的 t 相, 且涂层经 1 500 °C × 300 h 热处理后无 m 相生成。涂层在 900~1 500 °C 内的热导率为 0.93~1.19 W/(m·K), 低于 YSZ 的, 涂层的热冲击寿命是 YSZ 的 2 倍以上。曹书光等^[77] 制备的 6.3% Sc_2O_3 -1.3% Y_2O_3 - ZrO_2 (摩尔分数) 粉料经 1 600 °C × 6 h 热处理后相组成仍为单一的 c 相, 热膨胀系数与 YSZ 接近, 但热导率低于 YSZ 的。此外, SYSZ 的强度和断裂韧性高于 YSZ 和 Sc_2O_3 - ZrO_2 ^[78-79]。以上研究结果表明: 在 YSZ 的基础上再引入 Sc_2O_3 , 可以提高热障涂层的高温相稳定性、抗烧结性、抗热震性, 降低涂层的热导率, 但掺杂量必须适中。 Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 热障涂层有望成为在 1 500 °C 以下使用的超高温材料。

3.1.2 La_2O_3 - Y_2O_3

La_2O_3 具有显著降低 YSZ 致密化的作用, 因此 La_2O_3 和 Y_2O_3 可以被用来共同作为 ZrO_2 的稳定剂。M. Matsumoto 等^[80] 研究指出, La_2O_3 的引入能显著抑制涂层的烧结, 使 PS 的 La_2O_3 -

$Y_2O_3-ZrO_2$ (LYSZ) 热障涂层具有很高的抗烧蚀性能, 因此涂层即使在很高的温度下仍能保持较低的热导率, 且涂层经过 $1\ 400\ ^\circ C \times 200\ h$ 热处理后未发生相变。但 La_2O_3 的引入量必须适当, 否则随着 La_2O_3 引入量的增加, LYSZ 涂层的高温相稳定性和热循环寿命降低, La_2O_3 的最佳加入量为 $1\ mol\%$, 此时可抑制烧结并防止涂层性能的下落。此外, M. Matsumoto 等^[81] 还以 EB-PVD 法制备出 LYSZ 涂层, 并指出该涂层在沉积过程中由于 La_2O_3 的存在可抑制烧结从而可控制涂层的纳米结构, 有利于降低涂层的热导率。章桥新等^[82] 则通过在纳米 YSZ 粉体中引入纳米 La_2O_3 制备出 LYSZ 涂层, 结果表明: 陶瓷粉末经等离子喷涂后形成的涂层中只有 t 相, 纳米 La_2O_3 的引入能够降低涂层的热导率, 提高涂层的结合强度。但 LYSZ 的热膨胀系数有所降低, 导致涂层的热循环寿命下降。

3.1.3 $CeO_2-Y_2O_3$

CeO_2 具有立方晶体结构, 且 CeO_2 较 ZrO_2 具有更高的热膨胀系数和低的热导率, 同时 CeO_2 在 ZrO_2 中具有较宽的固溶含量范围 ($5\% \sim 85\%$ (w)), 因此最初的二元氧化物稳定 ZrO_2 是在 $Y_2O_3-ZrO_2$ 的基础上直接引入 CeO_2 , 制备成 $CeO_2-Y_2O_3-ZrO_2$ (CYSZ) 热障涂层, 用以提高热障涂层的抗热震性、耐热性和使用寿命。与 YSZ 相比, CYSZ 具有更好的绝热性能, 较小的氧化物生长应力, 较高的热膨胀系数。H. Choi 等^[83] 研究指出, 采用 PS 工艺制备 CYSZ 涂层时, 在喷涂过程中 Ce^{4+} 转化的 Ce^{3+} 会重新被氧化为 Ce^{4+} , 导致涂层中的氧空位数量下降, 从而减小了 ZrO_2 从 c 相向 m 相转化的驱动力, 因此 CYSZ 比 YSZ 具有更好的高温相稳定性、热疲劳寿命和更低的热导率。J. Moon 等^[84] 研究表明 CYSZ 分别经 $1\ 300\ ^\circ C \times 100\ h$ 和 $1\ 500\ ^\circ C \times 100\ h$ 热处理后, 涂层中均无 c 相生成。G. D. Girolamo 等^[85] 采用 PS 制备的 CYSZ 热障涂层的热膨胀系数为 $(12.1 \sim 12.6) \times 10^{-6} / ^\circ C$, 经 $1\ 315\ ^\circ C \times 50\ h$ 热处理后仍保持 t 相, 证明了 CYSZ 的热膨胀系数和高温相稳定性均比 YSZ 的明显提高, 即 CYSZ 具有优异的热冲击性能。但 CeO_2 的加入与一元掺杂的 CeO_2-ZrO_2 相同, 降低了热障涂层的抗高温烧蚀性能, 这是导致其在高温工况下失效的重要因素。U. Schulz 等^[86] 采用 EB-PVD 法制备出 CYSZ 热

障涂层, 发现其稳定性优于 YSZ 的, 但耐钒、硫腐蚀介质燃气的抗腐蚀能力较差。J. Thornton 等^[87] 发现 CYSZ 中的 Ce^{3+} 在高温下易在粘结层附近富集, 增加了粘结层与氧的接触, 因此 CYSZ 只能用于抗氧化的金属基体或结合层上。

为了进一步提高 CYSZ 热障涂层的性能及使用寿命, 国内外学者制备出纳米尺度的 CYSZ 热障涂层。M. H. Oghaz 等^[88] 合成出粒径尺寸为 $25\ nm$ 的纳米 CYSZ 粉末, 并发现纳米结构的 CYSZ 的热扩散系数及热导率均低于常规粒径尺寸的 CYSZ 的。宫文彪等^[89] 在 $15 \sim 50\ nm$ 的 8YSZ 粉体中掺杂 25% (w) 的 $(30 \sim 50)\ nm$ 的 CeO_2 , 将纳米复合粉体经团聚处理后制得适合等离子喷涂的球形粉末。结果表明: 采用该纳米复合粉体制备的涂层能保持纳米结构, 涂层的相组成为 t 相 ($t-ZrO_2$ 、 $t-Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ 、 $t-Zr_{0.82}Ce_{0.18}O_2$) 和 c 相 ($c-CeO_2$)。掺杂纳米 CeO_2 的 CYSZ 涂层的抗高温氧化性能和抗热震性能优于纳米 YSZ 涂层的, 虽然掺杂纳米 CeO_2 能提高涂层的抗热震性能, 但仍存在抗热震性能随涂层厚度和热震温差的增加而降低的不足。李任伟等^[90-91] 通过在 8YSZ 中掺杂 25% (w) 的 CeO_2 纳米团聚粉末, 发现 CYSZ 块体经 $3\ h$ 热处理后的致密度高于 YSZ, 且 CYSZ 经过 $950\ ^\circ C \times 50\ h$ 的 Na_2SO_4 熔盐腐蚀后基本无脱落, 仍保持 t 相, 而相同条件下的 YSZ 出现大面积脱落并发生了 t 相转变为 m 相, 表明 CYSZ 的抗高温熔盐腐蚀能力优于 YSZ, 但与一元掺杂 CeO_2 和二元掺杂普通微米级的 CeO_2 相同, CYSZ 的抗烧蚀能力低于 YSZ。

3.1.4 $Nd_2O_3-Y_2O_3$

宋闪光等^[92] 在 YSZ 中掺杂 Nd_2O_3 (NYSZ) 并以电泳沉积法制备出热障涂层, 发现涂层中存在 $Nd_2Zr_2O_7$ 相, $Nd_2Zr_2O_7$ 相具有良好的稳定性和耐高温氧化性。 Nd_2O_3 的掺杂可使涂层在 $1\ 100\ ^\circ C$ 、空气气氛下等温氧化过程中发生自愈合现象, 并且随着氧化时间的延长, 涂层表面的颗粒均匀化, 裂纹减少, 使涂层更加致密和平整。此外, NYSZ 涂层与基体的结合强度、抗剥落性和使用寿命均大于 YSZ 的。

3.1.5 $Eu_2O_3-Y_2O_3$

E. R. Andrievskaya^[93] 研究发现, $Eu_2O_3-Y_2O_3$ 稳定的 ZrO_2 (EYSZ) 系统中, 存在中间体化合物 $Eu_2Zr_2O_7$ 和 $Zr_3Y_4O_{12}$, 无三元化合物生成。E.

Volceanov 等^[94]合成出 8% Eu_2O_3 -6% Y_2O_3 - ZrO_2 (ω)粉末,并采用穆斯堡尔谱研究其特征,发现 Eu 始终保持+3价,EYSZ粉末的四极矩分裂很弱,而标准的 Eu_2O_3 粉末则为 1.9 mm/s。

3.1.6 Gd_2O_3 - Y_2O_3

N. R. Rebollo 等^[95]指出 Gd_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 (GYSZ)体系具有良好的高温相稳定性,并且优于 YSZ 的。宋闪光等^[96]研究了在 YSZ 中掺杂 2% (ω)的 Gd_2O_3 对热障涂层的影响,结果表明:在等温氧化过程中,GYSZ涂层的颗粒趋于均匀化、裂纹减少,使涂层更加致密、表面更加平整。GYSZ与基体的结合力、抗剥落性和服役寿命均优于 YSZ 的。

3.1.7 Yb_2O_3 - Y_2O_3

刘怀菲等^[97-98]采用 PS 技术制备出 Yb_2O_3 - Y_2O_3 共掺杂的 ZrO_2 (YYSZ)涂层,涂层的平均粒径约 270 nm,晶相为单一的 t' 相,并且经 1 300 °C \times 100 h 热处理后仍为单一的 t' 相,而相同条件下的 YSZ 则出现 14 mol% 的 m 相。其中,2.72 mol% Yb_2O_3 -4 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 涂层经 1 400 °C \times 100 h 热处理后,仍为单一的 t' 相,且具有比 YSZ 更低的热导率 1.11 ~ 1.52 W/(m · K)。 Yb_2O_3 引入 YSZ 后可有效抑制晶粒长大,从而提高了体系的抗烧结性能。X. Huang 等^[99]研究发现三价稀土氧化物 Yb_2O_3 、 Sc_2O_3 和四价稀土氧化物 CeO_2 分别掺杂 YSZ 后既可明显降低材料的热导率,又能将相稳定温度提升至 1 500 °C 以上,其中 Yb_2O_3 的相稳定性最好,材料经 1 500 °C \times 120 h 热处理后无 m 相生成,同时 Yb_2O_3 降低材料的热导率最明显,这是由于 Yb^{3+} 具有比 Zr^{4+} 更高的原子量和更低的化合价,从而可在材料中形成缺陷簇,加强声子散射,提高了材料的高温相稳定性和抗热震性并降低了热导率。而五价稀土氧化物 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 分别掺杂 YSZ 后,虽也可明显降低材料在高温下的热导率,但对高温相稳定性改善不明显。YYSZ 具有作为热障涂层的潜在应用价值。

3.2 非稀土氧化物与 Y_2O_3 掺杂稳定 ZrO_2 热障涂层

除了稀土氧化物可以与 Y_2O_3 共同掺杂稳定 ZrO_2 外,部分非稀土氧化物也有类似的作用。其

中,一些过渡金属(例如 Ni、Nb、Ta)也可用于协同掺杂 ZrO_2 ,降低热障涂层的热导率。

3.2.1 Al_2O_3 - Y_2O_3

Yu Q 等^[100]以 PS 法制备出 13% Al_2O_3 -8% Y_2O_3 - ZrO_2 (ω)纳米热障涂层,涂层主要为 t 相,Al 原子固溶于 ZrO_2 中,纳米 Al_2O_3 可以抑制高温下 ZrO_2 晶粒长大,但涂层经 1 100 °C 热处理后,晶粒仍有一定程度地长大, ZrO_2 平均晶粒尺寸由 61 增大到 120 nm,孔隙率由 23.8% 降低到 18%。S. Nazarpour 等^[101-102]发现过量的 Al_2O_3 并非固溶于 YSZ 中,而是分布在 YSZ 晶界处,并且在 YSZ 与 Al_2O_3 的晶界处以及两相邻掺杂 Al_2O_3 的 YSZ 晶界处出现 t' 相。Lü H 等^[103]也通过在 YSZ 中添加 5% (ω)的纳米 Al_2O_3 来抑制晶粒长大,与未添加纳米 Al_2O_3 的 YSZ 相比,涂层的硬度和弹性模量明显提高,分别由 7.55 GPa 和 103.34 GPa 提高至 11.35 GPa 和 138.70 GPa。A. Keyvani 等^[104]发现纳米 Al_2O_3 掺杂的 YSZ 的耐热腐蚀性和抗氧化性均优于 YSZ 的。

3.2.2 SiO_2 - Y_2O_3

H. C. Chen 等^[105]发现 3% SiO_2 -8% Y_2O_3 - ZrO_2 (ω)涂层的结合强度和抗热震性能比 YSZ 分别提高了 4 倍和 10 倍,且抗热腐蚀性能也有明显改善。但由于 SiO_2 的熔点较低,故该体系涂层不宜在高温下长期使用。

3.2.3 TiO_2 - Y_2O_3

T. A. Schaedler 等^[106]研究发现,将 TiO_2 引入 7YSZ 可以将材料的断裂韧性提高 2 倍,同时也可提高材料的高温相稳定性,即使经过 1 600 °C 高温热处理后,材料中无 m 相出现。M. Zhao 等^[107]以 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 为原料,采用共沉淀法合成出 TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 陶瓷粉末。结果表明:由于 Ti 掺杂引起的晶格畸变和氧空位重筑, TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 系统中 t' 相的稳定性得到增强,而 c 相减弱。同时由于 Ti^{4+} 极强的散射作用,降低了 TiO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 的热导率,其热导率为 1.98 W/(m · K),比 8YSZ 的热导率低 20% 左右。

3.2.4 SnO_2 - Y_2O_3

M. Zhao 等^[108]研究发现 SnO_2 掺杂 YSZ 后可以产生晶格扭曲,从而降低了涂层的热导率,1 000 °C 时材料的热导率为 1.98 W/(m · K)。但掺杂

量不宜过大,否则会出现 t 相向 m 相的转变。此外,SnO₂ 掺杂的 SnO₂-Y₂O₃-ZrO₂ 涂层的热膨胀系数有增大的趋势。SnO₂-Y₂O₃-ZrO₂ 涂层有望成为热障涂层的候选材料。

3.2.5 HfO₂-Y₂O₃

HfO₂ 具有较高的熔点,且具有与 ZrO₂ 相似的晶体结构和相转变行为,但热导率低于 ZrO₂ 的。J. Singh 等^[109]以 EB-PVD 法制备出 HfO₂-Y₂O₃-ZrO₂ 热障涂层,涂层由单一的 c 相组成,涂层的热导率约为 1.3 W/(m·K),低于 YSZ 的。此外,HfO₂ 的引入能有效维持涂层所需的多孔层状微观结构,且涂层在高温下的热导率增长速率低于 YSZ 的,因此涂层具有更佳的抗烧蚀性。但涂层长时间在高温下循环使用时,出现了与 YSZ 类似的相变问题,限制了其在高温下的应用。

3.2.6 ThO₂-Y₂O₃

V. Grover 等^[110]发现 ThO₂ 在 YSZ 中的溶解度很低,但 M. Zhao 等^[111]指出 ThO₂ 掺杂 YSZ 后由于取代原子产生的散射使 ThO₂-Y₂O₃-ZrO₂ 体系的热导率降低,且热导率随着 ThO₂ 掺杂量的增大而减小,当掺杂量为 6 mol%、温度为 1 000 °C 时,材料的热导率为 1.95 W/(m·K)。当 ThO₂ 的掺杂量 ≤ 4 mol% 时,体系由 t' 相和 c 相组成;而当掺杂量在 5~6 mol% 时,体系由单一的 c 相组成。由于体系内不含有 t 相,就不会产生 t 相向 m 相的转变。随着 ThO₂ 掺杂量的增加,材料的维氏硬度和弹性模量增加,但断裂韧性减小。

3.2.7 Nb₂O₅-Y₂O₃

D. S. Almeida 等^[112-113]在 YSZ 的基础上掺杂 Nb₂O₅ 制备出了具有单一 t 相且微观呈柱状晶的 Nb₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ 涂层,室温至 800 °C 间的热导率平均值为 0.54 W/(m·K),比传统 YSZ 的降低约 50%。S. Raghavan 等^[114]发现 Nb₂O₅ 与 Y₂O₃ 摩尔比小于 1 时,材料中同时存在氧空位和点缺陷,经 1 500 °C × 200 h 热处理后的相组成为 t 相和 c 相;而当摩尔比为 1 时,材料中只有点缺陷,没有氧空位,相组成为单一的 t 相。该体系材料的热导率和杨氏模量低于 YSZ 的。Nb₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ 体系是一种性能较好的材料,有望成为新一代热障涂层。

3.2.8 Ta₂O₅-Y₂O₃

A. M. Limarga 等^[115]研究发现,Ta₂O₅-Y₂O₃-

ZrO₂ 热障涂层具有较低的热导率(<1.7 W/(m·K))和较好的断裂韧性,尽管材料体系中存在较大的成分变化,但几乎所有的固溶体都有相似的热导率,而且热导率从室温至 1 000 °C 温度范围内呈现很小的变化,这些特性主要归因于掺杂导致的晶格无序,该类材料的两相区域在室温至 1 000 °C 温度范围内保持相稳定的时间可达一周之久。F. M. Pitek 等^[116]指出,Ta₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ 体系具有比 YSZ 更好的相稳定性、韧性和抗硫酸盐/钒酸盐腐蚀性,经 1 500 °C 或更高温度下生成的固溶体具有单一的 t 相,并且在热循环过程中 t 相不易转化成 m 相,但 A. K. Bhattacharya 等^[117]发现 Ta₂O₅ 的掺杂量不宜过多,否则在冷却过程中 t 相会向 m 相转变。Y³⁺ 和 Ta⁵⁺ 在 t-ZrO₂ 晶格中相互作用强烈,致使生成的 YTaO₄ 在 ZrO₂ 中的固溶度较高,并且降低了 Y³⁺ 和 Ta⁵⁺ 的活性,提高了抗热腐蚀性。S. Raghavan 等^[118]也指出 Ta₂O₅ 和 Y₂O₃ 等摩尔掺杂 ZrO₂ 体系的抗腐蚀性能优于单一 Ta₂O₅ 稳定的 ZrO₂ 和 Y₂O₃ 稳定的 ZrO₂。M. H. Habibi 等^[119-120]指出该体系中存在 t 相和正交相的锆钽氧化物,而正交相的热稳定性、化学稳定性优于 t 相,因此该体系具有更好的抗 Na₂SO₄ + V₂O₅ 腐蚀性能。Ta₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ 体系是一种性能较好的材料,有望成为新一代热障涂层。

3.3 不含 Y₂O₃ 的二元氧化物掺杂稳定 ZrO₂ 热障涂层

在二元氧化物掺杂稳定 ZrO₂ 热障涂层中,除了在 YSZ 基础上直接引入其他氧化物外,另一种方式是引入两种完全不同于 Y₂O₃ 的氧化物来稳定 ZrO₂。

3.3.1 CaO-CeO₂

P. Ramaswamy 等^[121]采用 PS 法制备出 CaO-CeO₂-ZrO₂ 热障涂层,涂层表现出良好的隔热性能和抗热震性能,并且经过 1 000 °C、90 次热震循环后,仍能保持稳定的 t 相,相稳定性比 CaO-ZrO₂ 涂层明显提高。但该涂层在热腐蚀性环境中不稳定,涂层经过 1 200 °C 的加速燃烧器热腐蚀实验后,陶瓷层出现玻璃相。

3.3.2 La₂O₃-CeO₂

刘喜华等^[122]和周宏明等^[123]分别采用化学共沉淀法和共沉淀-煅烧法制备了 La₂O₃-CeO₂-

ZrO₂ (LCSZ)三元复合氧化物热障涂层喷涂粉,制备的LCSZ粉末的相组成与烧绿石相组成相近,并且LCSZ粉末在室温至1350℃温度区间内始终保持单一的烧绿石结构,表明LCSZ在高温下无明显相变,相对于YSZ在1214℃时发生的亚稳相向四方相和立方相的转变而言,LCSZ的高温稳定性优于YSZ。当热处理温度大于1400℃时,LCSZ粉末的流动性显著提高,可用于等离子喷涂。

3.3.3 Nd₂O₃-CeO₂

周宏明等^[124]采用化学沉淀法制备了Nd₂O₃-CeO₂-ZrO₂ (NCSZ)陶瓷粉末,NCSZ的高温相稳定性优于YSZ的,其在室温至1300℃范围内始终保持单一的烧绿石结构。NCSZ的热膨胀系数高于YSZ,热导率为(1.55~1.29) W/(m·K),低于YSZ。经过1400℃热处理后,NCSZ粉末具有良好的流动速度,可用于等离子喷涂。

3.3.4 ThO₂-CeO₂

V. Grover等^[125]研究了20~1200℃范围内ThO₂-CeO₂-ZrO₂ (TCSZ)系统的热膨胀系数,指出TCSZ的热膨胀系数为 $1.191 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$,大于纯ThO₂的热膨胀系数 $9.58 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,也大于YSZ的热膨胀系数。

3.3.5 Yb₂O₃-Ta₂O₅

Y. Shen等^[126]研究发现:与其他由氧空位引起的声子散射产生的低热导率的掺杂稳定剂不同,Yb₂O₃-Ta₂O₅掺杂ZrO₂ (YTSZ)后无氧空位,但YTSZ仍具有较低的热导率,900℃时的热导率为1.45 W/(m·K),且热导率随温度升高变化不明显,这主要是由原子间距的最小声子平均自由程导致的。J. S. V. Sluytman等^[127]指出YTSZ在1200℃以上具有更优异的相稳定性和保持韧性的能力。因此,YTSZ有希望成为下一代热障涂层。

3.4 小结

采用二元氧化物掺杂稳定ZrO₂热障涂层,当氧化物的掺杂量适中时可以进一步提高热障涂层的使用温度,使ZrO₂热障涂层服役于1200℃以上的环境。尤其是稀土氧化物掺杂YSZ后,ZrO₂晶胞将发生膨胀畸变,X-O键键长变大,键集居数变小,从而引起晶格振动频率降低,声子散射加剧,

降低了材料的热扩散系数^[128]。四价氧化物很少单独掺杂使用,一般与其他三价或四价氧化物共同掺杂使用。五价氧化物Nb₂O₅或Ta₂O₅掺杂后的材料在喷涂过程中无成分和相结构的变化,可提高ZrO₂涂层的相稳定性和热循环寿命,降低热导率,有望代替YSZ成为新一代热障涂层。

4 多元氧化物掺杂稳定ZrO₂热障涂层

在一元和二元氧化物稳定ZrO₂的基础上,也可采用多元氧化物共同掺杂稳定ZrO₂,多种稳定剂的协同稳定作用可以弥补一元或二元稳定剂掺杂时的不足,进一步提高材料的性能。其中,可以采用多种稀土氧化物同时掺杂,两种以上的镧系元素掺杂能够产生固定的缺陷簇,其可聚集在t-ZrO₂附近,起到降低热导率的作用。另外,稀土氧化物还可与过渡金属氧化物共同掺杂ZrO₂。

4.1 多元稀土氧化物共同掺杂稳定ZrO₂热障涂层

D. M. Zhu等^[129-130]对多元稀土氧化物Nd₂O₃ (Gd₂O₃, Sm₂O₃)-Yb₂O₃ (Sc₂O₃)-Y₂O₃掺杂的ZrO₂涂层进行研究,发现缺陷簇结构加剧了声子散射,降低了声子平均自由程,从而明显降低涂层的热导率,当掺杂13.5 mol%的(Y,Nd,Yb)₂O₃时,涂层在1316℃经过0~25 h的热导率为(0.5~0.6) W/(m·K)。同时由于缺陷簇迁移比较困难,从而提高了涂层的高温相稳定性和抗烧结能力。该体系涂层有效阻止了c相或t相向m相的转变,从而涂层的热疲劳寿命明显提高,25~1400℃间的热膨胀系数为 $(1.15 \sim 1.35) \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$,也大于YSZ的。K. Bobzin等^[131]研究发现,1 mol% Gd₂O₃-1 mol% Yb₂O₃-4 mol% Y₂O₃共掺杂的ZrO₂ (GYYSZ)涂层比(7~8%)YSZ(ω)涂层在高温下具有更低的热导率和更好的抗烧结性能。通过高能球磨可制备出具有孔隙率为34%的多孔结构的GYYSZ粉体,并且与普通的GYYSZ粉体相比,这些多孔结构的粉体具有更低的热扩散系数,更好的硬度、抗热震性能和断裂韧性。李正等^[132]以化学共沉淀法制备出GYYSZ粉体,GYYSZ涂层的热导率为(0.7~0.9) W/(m·K),显著低于8YSZ,且GYYSZ涂层的高温相稳定性和抗烧结性能均优于8YSZ,涂层经1300℃×100 h热处理后

仍为单一的 t' 相并无明显烧结现象,而 8YSZ 涂层已产生 m 相并有明显烧结现象。李嘉等^[133]研究了 GYYSZ 中稀土氧化物总掺杂量在 5.5~9.84 mol% 范围时的性能,指出 GYYSZ 具有良好的高温相稳定性,涂层经过 1 400 °C × 300 h 热处理后低掺杂量的涂层中的 m 相低于 YSZ,而高掺杂量的涂层基本保持单一的 c 相。涂层在 1 000 °C 的热导率为 (1.25~1.56) W/(m·K),明显低于 YSZ; 200~1 300 °C 的热膨胀系数为 (1.00~1.11) × 10⁻⁵/°C,与 YSZ 的相当。X. J. Ji 等^[134]指出 Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃ 掺杂剂的引入量越多,晶格畸变量越大,并且掺杂剂的引入降低了晶格振动频率和热扩散率,从而提高了涂层的隔热性能。Wei Q 等^[135]采用 EB-PVD 法制备出新型树枝晶结构的 GYYSZ 涂层,涂层中含有大量的孔隙,该涂层不同于传统柱状晶结构的涂层,隔热性能较 YSZ 涂层提高了 30% 以上,在高温燃气热冲击条件下的寿命达到 10 000 次以上。上述研究表明, GYYSZ 涂层具有良好的高温相稳定性和热循环寿命、较高的抗烧结性和抗热震性、较低的热导率和热扩散系数、较大的热膨胀系数,可以作为高性能热障涂层的候选材料。

Li Q L 等^[136]以化学共沉淀法合成出 Gd₂O₃-Sc₂O₃-Yb₂O₃ 共掺杂的 ZrO₂ (GSYSZ) 陶瓷粉末,该粉末具有良好的流动性能和表观密度,适合用于等离子喷涂。将 5.5 mol% Sc₂O₃-2 mol% Gd₂O₃-2 mol% Yb₂O₃ 共掺杂的 ZrO₂ 陶瓷粉末采用 PS 技术制备成热障涂层,当涂层经过 1400 °C × 500 h 热处理后,仍保持单一的非转变的四方相 ZrO₂,这主要是由 Sc³⁺、Gd³⁺ 和 Y³⁺ 取代 Zr⁴⁺ 所产生的声子散射加剧引起的,并且涂层在冷却过程中未发生由 t 相向 m 相的转变。GSYSZ 涂层的热导率约为现用 YSZ 涂层的 70%~90%,其可作为先进燃气涡轮发动机的超高温热障涂层的候选材料。

4.2 稀土氧化物与过渡金属氧化物共同掺杂稳定 ZrO₂ 热障涂层

4.2.1 Gd₂O₃-NiO-Y₂O₃

舒焕煌等^[137-138]制备出 Gd₂O₃-NiO-Y₂O₃-ZrO₂ (GNYSZ) 材料,材料经 1 500 °C 烧结后, Gd₂O₃ 和 NiO 完全固溶于 YSZ 晶格中,体系中含有 m 相、t 相和 c 相,但相对于 YSZ, m 相减少, t

相和 c 相增多。GNYSZ 在 1 300 °C 下比 YSZ 具有更好的相稳定性,在室温至 1 300 °C 区间内的热导率为 (1.94~2.32) W/(m·K),略低于 YSZ,在 800~1 200 °C 的平均热膨胀系数为 (1.113~1.121) × 10⁻⁵/K,略大于 YSZ。

4.2.2 La₂O₃-HfO₂-Y₂O₃

M. Matsumoto 等^[139]研究表明 La₂O₃-HfO₂-Y₂O₃ 共同掺杂的 ZrO₂ 涂层的热导率约为 0.5 W/(m·K),且涂层经过 1 400 °C × 50 h 热处理后的热导率为 1 W/(m·K),均明显低于 YSZ。该体系的涂层微观为树枝晶结构,这种结构有利于提高材料的隔热性能。此外,该体系涂层在高温下生成的纳米 La₂Zr₂O₇ 颗粒分散于涂层中,通过抑制孔收缩,提高了涂层的抗烧结性能。该涂层还具有比 YSZ 更长的热循环寿命,但 La₂O₃-HfO₂-Y₂O₃ 对热膨胀系数的提高不明显。

4.2.3 Nd₂O₃(Gd₂O₃, Sm₂O₃)-Nb₂O₅-Y₂O₃

Song X W 等^[140]对 Nd₂O₃(Gd₂O₃, Sm₂O₃)-Nb₂O₅-Y₂O₃ 共同掺杂 ZrO₂ 进行了研究,发现 Nd₂O₃(Gd₂O₃, Sm₂O₃)-Nb₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ 体系具有单一的 t 相和较高的四方度,但随着 Nd³⁺ (Gd³⁺, Sm³⁺) 部分取代 Y³⁺, 四方度略有下降。该体系的热导率随温度变化不明显,最低为 1.69 W/(m·K),比 Nb₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ 体系的热导率降低 30%。其中, Nd₂O₃ 是最有效降低材料热导率的氧化物。Nd₂O₃(Gd₂O₃, Sm₂O₃) 引入后可以提高材料 800 °C 以上的热膨胀系数,降低材料的热扩散系数。

4.2.4 Nd₂O₃(Gd₂O₃, Sm₂O₃)-Ta₂O₅-Y₂O₃

Song X W 等^[141]对 Nd₂O₃(Gd₂O₃, Sm₂O₃)-Ta₂O₅-Y₂O₃ 掺杂 ZrO₂ 进行了研究,指出 1 mol% 的 Nd₂O₃(Gd₂O₃, Sm₂O₃) 固溶于 ZrO₂ 后,整个体系由单一的 t 相组成,在 20~1 200 °C 间的热导率为 (1.4~2.1) W/(m·K),明显低于 Ta₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ 体系的 (2.15~2.35) W/(m·K),并且三种不同稀土氧化物掺杂的体系的热导率均随温度的升高而增大,其中 Gd₂O₃ 降低体系的热导率最明显。Niu X Q 等^[142]则指出, Gd₂O₃ 的掺杂量会对 Gd₂O₃-Ta₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ 体系的相稳定性产生影响,当掺杂量小于 8 mol% 时体系为单一的 t 相,而当掺杂量大于 8 mol% 时体系有 m 相生成。牛晓庆等^[143]采用固相烧结法制备了 Nd₂O₃-

Ta₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ (NTYSZ) 粉料,发现 Nd₂O₃ 的引入提高了材料的四方度,有利于提高 t 相向 m 相转变的温度。当 Nd₂O₃ 的添加量为 1 和 2 mol% 时,材料的晶相为 t 相和 t' 相,而当 Nd₂O₃ 的添加量为 3 和 4 mol% 时,出现单斜相和少量的 Ta₂O₅。此外 Nd₂O₃ 引入后使晶胞发生畸变,增加了晶体结构缺陷,从而增加了声子或光子的散射,提高了 NTYSZ 的抗烧结性,但其引入后有降低材料热膨胀系数的趋势。

4.2.5 Er₂O₃-Ta₂O₅-Y₂O₃

Er₂O₃ 的熔点在 2 230~2 490 °C 之间,在 800~1 500 °C 之间具有良好的化学稳定性。辛娜等^[144]采用固相合成法制备了 Er₂O₃-Ta₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ (ETYSZ) 粉料,材料经 1 600 °C × 6 h 烧结后物相为单一的 t 相,材料再分别经 200 °C × 450 h 和 1 500 °C × 310 h 热处理后仍均为单一的 t 相,表明该材料同时具有良好的低温相稳定性和高温相稳定性。该体系材料的四方度 *c/a* 大于 1.025,较高的四方度是 ETYSZ 具有良好相稳定性的原因。

4.2.6 Yb₂O₃-Ta₂O₅-Y₂O₃

黄绍东等^[145]采用固相合成法制备出 Yb₂O₃-Ta₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ (YTYSZ) 材料,材料经 1 600 °C × 6 h 烧结后为单一的 t 相,再分别经 200 °C × 50 h、1 100 °C × 24 h、1 300 °C × 400 h、1 400 °C × 300 h 和 1 500 °C × 300 h 热处理后均仍为单一的 t 相,表明 YTYSZ 具有良好的相稳定性,其原因可能是:(1) t' → t + c 转变的过程是由阳离子长程扩散决定的,转变既取决于扩散动力学,又取决于发生转变的驱动力。在 YTYSZ 体系中,用 Yb³⁺ 取代 Y³⁺,当配位数为 8 时,Yb³⁺ 的离子半径比 Y³⁺ 小,而小离子半径可以提供更小的转变驱动力,因此随着 Yb³⁺ 取代 Y³⁺ 的数量增加,相的稳定性随之提高;(2) YTYSZ 体系的四方度均大于 1.025,半径较大的 Y³⁺ 和 Yb³⁺ 同半径较小的 Ta⁵⁺ 在阳离子晶格造成缺陷缔合,较大的四方度和缺陷缔合导致材料具有良好的相稳定性。王晓静^[146]研究指出 Yb₂O₃ 的掺杂提高了 YTYSZ 材料的抗烧结性,降低了 YTYSZ 材料的热容、热扩散系数及热导率。当掺杂量 Yb₂O₃ 为 14 mol% 时,YTYSZ 的热导率最低,为 (1.50~1.68) W/(m·K)。点缺陷模型预测材料的热导率受取代原子与被取代原子的质量差、半径差和点缺陷周围的应力场影

响,其中点缺陷周围的应力场起主要作用。但 YTYSZ 的热膨胀系数小于 Ta₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ 材料。

4.3 小 结

采用多元氧化物共同掺杂稳定 ZrO₂ 热障涂层,可在一定程度上弥补单一稳定剂掺杂时的不足,可以有效提高涂层的相稳定性。无论掺杂氧化物的价态如何,其本质都是在阻止 ZrO₂ 固有相变的同时,通过点缺陷加剧声子散射降低涂层的热导率,只是不同价态的氧化物产生的点缺陷类型不同,二价氧化物掺杂后产生的氧空位对声子的散射起主要作用,取代原子对声子的散射相对较弱;而三价氧化物刚好相反。点缺陷对声子散射的有效性主要取决于掺杂原子与 Zr 原子的质量和离子半径的不同,以及原子耦合的变化。原子质量和离子半径的差别较大有利于增大对声子的散射,从而降低涂层的热导率^[147]。此外,多元氧化物共同掺杂的 ZrO₂ 热障涂层还具有更大的热膨胀系数、更好的热疲劳寿命和抗腐蚀性等性能,因此采用多元氧化物共同掺杂的方式成为稳定 ZrO₂ 热障涂层的发展方向。

5 展 望

氧化锆基陶瓷热障涂层是航空发动机的关键技术。未来,ZrO₂ 热障涂层的研究与发展方向主要为:

(1) 进一步降低涂层的热导率。目前通过多元氧化物共同掺杂 ZrO₂ 热障涂层已大幅度降低了涂层的热导率,但研制具有更低热导率的涂层材料仍成为未来热障涂层的一个重要方向。

(2) 进一步提高涂层的抗烧结性能。一方面,通过提高原料 ZrO₂ 的纯度,尽量降低原料中 SiO₂ 等杂质的含量,使涂层在高温下避免发生液相烧结;另一方面,通过掺杂某些化学元素,目前已知的例如 Nd、Gd、Yb、Ta 等,或多种化学元素的组合,进一步改善涂层的抗烧结性能。涂层抗烧结性能的提高将会提高涂层的服役温度及热循环寿命。

(3) 对涂层的其他方面性能展开系统研究。目前,对 ZrO₂ 热障涂层的研究大多集中于相稳定性、热导率、热膨胀系数、抗烧结性和抗热震性等热物理性能指标,而涂层的机械性能和可加工性也是

决定涂层制备和服役寿命的关键因素,未来对涂层的硬度、断裂韧性和弹性模量等性能指标也将进行系统研究。

(4) 纳米涂层的研制。在现有的纳米 ZrO_2 热障涂层研究中,多集中于 YSZ,而性能更好的多元氧化物共同掺杂的 ZrO_2 热障涂层还停滞于常规微米级。多元氧化物共同掺杂稳定的纳米 ZrO_2 颗粒的研制以及如何将这些纳米颗粒制备成纳米涂层,即在喷涂过程中保证纳米颗粒不被烧结而保持纳米结构,也将成为未来的一个重要研究方向。

(5) 继续拓宽 ZrO_2 热障涂层的应用领域,实现军民融合。 ZrO_2 热障涂层最早应用于航空领域,随后在航天和舰船等国防领域也有所应用。未来,将继续拓宽 ZrO_2 热障涂层在民用工业领域的应用。

6 结束语

ZrO_2 热障涂层是航空发动机的关键技术,YSZ 因具有热导率低、热膨胀系数高和高温相稳定性好的特点,成为目前应用最为广泛的热障涂层。但随着航空燃气涡轮机向高流量比、高推重比、高进口温度方向发展,研制出满足下一代超音速发动机用热障涂层亟待解决。采用二元氧化物或多元氧化物共同掺杂稳定的 ZrO_2 热障涂层,可以进一步提高涂层的相稳定性、服役温度、热循环寿命,降低热导率,有望代替 YSZ 成为新一代热障涂层。虽然该项技术在机械、电子、电力、汽车、化工和能源等领域已崭露头角,但在民用工业领域的应用仍不是很广泛。因此,在国家大力推动军民融合的背景下, ZrO_2 热障涂层将有更为广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Mauer G, Jarligo M O, Mack D E, et al. Plasma sprayed thermal barrier coatings: new materials, processing issues and solutions[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22(5): 646-658.
- [2] Kumar V, Balasubramanian K. Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: a review [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 90: 54-82.
- [3] 蔡作乾,王琰,杨根. 陶瓷材料词典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Cai Zuoqian, Wang Lian, Yang Gen. Dictionary of ceramic materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. (in Chinese)
- [4] 金志浩, 高积强, 乔冠军. 工程陶瓷材料[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2000.
Jin Zhihao, Gao Jiqiang, Qiao Guanjun. Engineering ceramic materials[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2000. (in Chinese)
- [5] 徐惠彬, 宫声凯, 刘福顺. 航空发动机热障涂层材料体系的研究[J]. *航空学报*, 2000, 21(1): 7-12.
Xu Huibin, Gong Shengkai, Liu Fushun. Recent development in materials design of thermal barrier coatings for gas turbine[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2000, 21(1): 7-12. (in Chinese)
- [6] Cao X Q, Vassen R, Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(1): 1-10.
- [7] 王红英, 汤伟杰, 李志军, 等. 激光重熔纳米氧化锆热障涂层的抗热冲击性能[J]. *焊接学报*, 2014, 35(5): 91-94.
Wang Hongying, Tang Weijie, Li Zhijun, et al. Thermal shock resistance of nanostructured zirconia thermal barrier coatings before and after laser glazing[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2014, 35(5): 91-94. (in Chinese)
- [8] 何庆兵, 李忠盛, 吴护林, 等. 等离子喷涂 ZrO_2 基纳米涂层研究进展[J]. *兵器装备工程学报*, 2016, 37(11): 128-132.
He Qingbing, Li Zhongsheng, Wu Hulin, et al. Research progress of plasma sprayed ZrO_2 -based nano-coatings[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2016, 37(11): 128-132. (in Chinese)
- [9] 王令双, 曹国剑, 唐光泽, 等. 热障涂层的制备及热震性能[J]. *航空材料学报*, 2017, 37(2): 44-48.
Wang Lingshuang, Cao Guojian, Tang Guangze, et al. Preparation and thermal shock performance of ZrO_2 /Ni-CrAlY thermal barrier coating[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2017, 37(2): 44-48. (in Chinese)
- [10] Robert Vassen, Alexandra Stuke, Detlev Stöver. Recent developments in the field of thermal barrier coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, 18(2): 181-186.
- [11] Zhao H, Begley M R, Heuer A, et al. Reaction, transformation and delamination of samarium zirconate thermal barrier coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(19): 4355-4365.
- [12] 胡祯. YSZ 活性扩散障层抗热震性能的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
Hu Zhen. The research of the thermal shock resistance of YSZ active diffusion barrier layer[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016. (in Chinese)
- [13] 周宏明, 易丹青, 周楠. 热障涂层陶瓷材料的研究现状及发展趋势[J]. *材料导报*, 2007, 21(1): 1-3, 17.
Zhou Hongming, Yi Danqing, Zhou Nan. Research status and development tendency of TBCs ceramic materials[J].

- Materials Review, 2007, 21(1): 1-3, 17. (in Chinese)
- [14] Farmer S C, Mitchell T E, Heuer A. Diffusional decomposition of c-ZrO₂ in Mg-PSZ[J]. *Advanced Ceramics*, 1984, 12(1): 152-163.
- [15] 朱正权, 黄永章, 李兴彦, 等. 氧化锆基热障涂层陶瓷材料的研究进展[J]. *金属功能材料*, 2011, 18(2): 79-82.
Zhu Zhengquan, Huang Yongzhang, Li Xingyan, et al. Research and development of zirconia ceramic thermal barrier coatings[J]. *Metallic Functional Materials*, 2011, 18(2): 79-82. (in Chinese)
- [16] Sim S M, Stubican V S. Phase relations and ordering in the system ZrO₂-MgO[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 70(7): 521-526.
- [17] 李闯, 张翼, 蔡强, 等. 热障陶瓷涂层厚度对活塞的影响[J]. *中国陶瓷*, 2016, 52(11): 76-81.
Li Chuang, Zhang Yi, Cai Qiang, et al. Effect of coating thickness of thermal barrier ceramic on piston[J]. *China Ceramics*, 2016, 52(11): 76-81. (in Chinese)
- [18] Stubican V S. Phase equilibria and metastabilities in the systems ZrO₂-MgO, ZrO₂-CaO, ZrO₂-Y₂O₃ [J]. *Advanced Ceramics*, 1984, 24: 71-85.
- [19] 宋希文, 于海涛, 牛晓庆, 等. 稀土掺杂 ZrO₂ 基热障涂层陶瓷材料研究进展[J]. *内蒙古科技大学学报*, 2009, 28(3): 287-292.
Song Xiwen, Yu Haitao, Niu Xiaoqing, et al. Progress in rare earth oxides doped ZrO₂-based ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*, 2009, 28(3): 287-292. (in Chinese)
- [20] Miller R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1997, 6(1): 35-42.
- [21] Boch P, Fauchais P, Lombard D, et al. Plasma sprayed zirconia coatings[J]. *Advanced Ceramics*, 1984, 12: 488-502.
- [22] Saruhan B, Ryukhtin V, Kelm K. Correlation of thermal conductivity changes with anisotropic nano-pores of EB-PVD deposited FYSZ-coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(23/24): 5369-5378.
- [23] 李闯, 张翼, 胡定云, 等. 热障陶瓷涂层材料对柴油机活塞的影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(2): 149-153.
Li Chuang, Zhang Yi, Hu Dingyun, et al. Effects of thermal barrier ceramic coating materials on diesel engine piston [J]. *Surface Technology*, 2017, 46(2): 149-153. (in Chinese)
- [24] Miller R A. Current status of thermal barrier coatings—an overview[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1987, 30(1): 1-11.
- [25] Harold D. The design and development of the thiokol XLR-99 rocket engine for the X-15 aircraft [J]. *Aeronautical Journal*, 1963, 67(6): 79-91.
- [26] Miller R A, Brindley W J, Goedjen J G, et al. The effect of silica on the cycle life of a zirconia-yttria thermal barrier coating [J]. *Asm International Materials Park*, 1994: 49-54.
- [27] Xie L, Dorfman M R, Cipitria A, et al. Properties and performance of high purity thermal barrier coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(5/6): 804-808.
- [28] 黄红卫, 于月光, 冀晓鹏, 等. SiO₂ 对 YSZ 热障涂层热震性能的影响[J]. *热喷涂技术*, 2016, 8(1): 5-10, 38.
Huang Hongwei, Yu Yueguang, Ji Xiaojuan, et al. The influence of SiO₂ on thermal shock resistance of YSZ thermal barrier coatings[J]. *Thermal Spray Technology*, 2016, 8(1): 5-10, 38. (in Chinese)
- [29] 何箐, 李嘉, 詹华, 等. 粘结层和陶瓷层厚度对纳米结构热障涂层性能的影响[J]. *表面技术*, 2013, 42(1): 17-20, 41.
He Qing, Li Jia, Zhan Hua, et al. Effects of thickness of bond coat and ceramic coating on the properties of nano-structure thermal barrier coatings[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(1): 17-20, 41. (in Chinese)
- [30] 廖红星, 宋鹏, 周会会, 等. 陶瓷层与界面孔隙率对热障涂层寿命及其失效机制的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(8): 1785-1793.
Liao Hongxing, Song Peng, Zhou Huihui, et al. Effect of porosity of ceramic-coats and interface on lifetime and failure mechanism of thermal barrier coating[J]. *Acta Material Compositae Sinica*, 2016, 33(8): 1785-1793. (in Chinese)
- [31] Friis M, Persson C, Wigren J. Influence of particle in-flight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized ZrO₂ [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2001, 141(2): 115-127.
- [32] Leigh S H, Berndt C C. Modelling of elastic constants of plasma spray deposits with ellipsoid-shaped voids[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(5): 1575-1586.
- [33] Ilavsky J, Long G G, Allen A J, et al. Evolution of the void structure in plasma-sprayed YSZ deposits during heating[J]. *Materials Science & Engineering A*, 1999, 272(1): 215-221.
- [34] Scrivani A, Rizzi G, Bardi U, et al. Thermal fatigue behavior of thick and porous thermal barrier coatings systems[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(5/6): 816-821.
- [35] Dong S J, Song B, Zhou G S, et al. Multi-layered thermal barrier coatings fabricated by plasma-spraying and dry-ice blasting: microstructure characterization and prolonged lifetime[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 236(2): 557-567.
- [36] Curry N, Tang Z, Markocsan N, et al. Influence of bond coat surface roughness on the structure of axial suspension plasma spray thermal barrier coatings—thermal and lifetime performance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 268(7): 15-23.
- [37] Eriksson R, Sjöström S, Brodin H, et al. TBC bond coat-top coat interface roughness: influence on fatigue life and

- modelling aspects [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 236(24): 230-238.
- [38] Gupta M, Eriksson R, Sand U, et al. A diffusion-based oxide layer growth model using real interface roughness in thermal barrier coatings for lifetime assessment[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 271: 181-191.
- [39] 牟仁德, 何利民, 贺世美, 等. ZrO₂ 陶瓷热障涂层显微结构及隔热性能研究[J]. *航空材料学报*, 2007, 27(2): 29-32.
- Mu Rende, He Limin, He Shimei, et al. Investigation of the microstructures and thermal barrier properties of YSZ thermal barrier coatings[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2007, 27(2): 29-32. (in Chinese)
- [40] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C. Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2001, 313(1/2): 75-82.
- [41] Lima R S, Kucuk A, Berndt C C. Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2001, 135(2/3): 166-172.
- [42] 陈煌, 丁传贤. 等离子喷涂氧化锆纳米涂层显微结构研究[J]. *无机材料学报*, 2002, 17(4): 882-886.
- Chen Huang, Ding Chuanxian. Microstructure of nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, 17(4): 882-886. (in Chinese)
- [43] 陈煌, 周霞明, 黄民辉, 等. 纳米 ZrO₂ 等离子涂层的结构、性能和工艺特点[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(4): 911-916.
- Chen Huang, Zhou Xiaming, Huang Minhui, et al. Structure, property and processing characterization of plasma sprayed nanostructured zirconia coating[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(4): 911-916. (in Chinese)
- [44] Chen H, Zhang Y F, Ding C X. Tribological properties of nanostructured zirconia coatings deposited by plasma spraying[J]. *Wear*, 2002, 253(7/8): 885-893.
- [45] Chen H, Zhou X M, Ding C X. Investigation of the thermomechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured zirconia coating[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(9): 1449-1455.
- [46] Keyvani A, Saremi M, Sohi H M, et al. A comparison on thermomechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ TBC coatings in thermal cycling [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2012, 541(15): 488-494.
- [47] 梁波, 丁传贤. 氧化锆纳米等离子涂层的结构与热震性能研究[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(1): 250-256.
- Liang Bo, Ding Chuanxian. Microstructure of nanostructured zirconia coating and its thermal shock resistance[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 21(1): 250-256. (in Chinese)
- [48] 张玉娟, 孙晓峰, 金涛, 等. 大气等离子喷涂的 YSZ 纳米热障涂层的微观结构[J]. *金属学报*, 2003, 39(4): 395-398.
- Zhang Yujuan, Sun Xiaofeng, Jin Tao, et al. Microstructure of air plasma sprayed YSZ nanostructured thermal barrier coating[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(4): 395-398. (in Chinese)
- [49] Liang B, Ding C X. Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 197(2/3): 185-192.
- [50] Wang W Q, Sha C K, Sun D Q, et al. Microstructural feature, thermal shock resistance and isothermal oxidation resistance of nanostructured zirconia coating [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 424(1/2): 1-5.
- [51] 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.
- Zhu Chen, Yu Jianhai, Guo Yafei, et al. Problems of aircraft engine thermal barrier coating and its developing direction[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(1): 13-19. (in Chinese)
- [52] Lee M J, Lee B C, Lim J G, et al. Residual stress analysis of the thermal barrier coating system by considering the plasma spraying process[J]. *Journal of Mechanical Science & Technology*, 2014, 28(6): 2161-2168.
- [53] Heveran C M, Xu J P, Sarin V K, et al. Simulation of stresses in TBC-EBC coating systems for ceramic components in gas turbines[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 235(12): 354-360.
- [54] Mohan P, Patterson T, Yao B, et al. Degradation of thermal barrier coatings by fuel impurities and CMAS: thermochemical interactions and mitigation approaches[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, 19(1/2): 156-167.
- [55] 郑蕾, 郭洪波, 郭磊, 等. 新一代超高温热障涂层研究[J]. *航空材料学报*, 2012, 32(6): 14-24.
- Zheng Lei, Guo Hongbo, Guo Lei, et al. New generation thermal barrier coatings for ultrahigh temperature applications[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2012, 32(6): 14-24. (in Chinese)
- [56] 刘永葆, 刘建华, 余又红, 等. 燃气轮机热障涂层高温腐蚀研究综述[J]. *中国舰船研究*, 2017, 12(2): 107-115.
- Liu Yongbao, Liu Jianhua, Yu Youhong, et al. Review of hot corrosion of thermal barrier coatings of gas turbine[J]. *Chinese Journal of Ship Research*, 2017, 12(2): 107-115. (in Chinese)
- [57] Jones R L. Scandia-stabilized zirconia for resistance to molten vanadate-sulfate corrosion [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1989, 39(1/3): 89-96.
- [58] Jones R L, Mess D. India as a hot corrosion-resistant stabilizer for zirconia[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75(7): 1818-1821.
- [59] Tadokoro S K, Muccillo E N S. Physical characteristics and

- sintering behavior of ultrafine zirconia-ceria powders[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(9): 1723-1728.
- [60] Harmsworth P D, Stevens R. Microstructure and phase composition of ZrO_2 - CeO_2 thermal barrier coatings[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(15): 3991-3995.
- [61] Lee E Y, Sohn Y H, Jha S K, et al. Phase transformations of plasma-sprayed zirconia-ceria thermal barrier coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(8): 2065-2071.
- [62] Park S Y, Kim J H, Kim M C, et al. Microscopic observation of degradation behavior in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 190(2): 357-365.
- [63] Sodeoka S, Suzuki M, Ueno K, et al. Thermal and mechanical properties of ZrO_2 - CeO_2 plasma-sprayed coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1997, 6(3): 361-367.
- [64] Jones R L. Catalytic combustion effects of m- ZrO_2 doped with various metal nitrates[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 86-87(1): 127-134.
- [65] Khor K A, Yang J. Rapidly solidified neodymia-stabilised zirconia coatings prepared by DC plasma spraying[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1997, 96(2/3): 313-322.
- [66] Khor K A, Yang J. Plasma sprayed ZrO_2 - Sm_2O_3 coatings: lattice parameters, tetragonality(c/a) and transformability of tetragonal zirconia phase[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16(12): 1002-1004.
- [67] Rahaman M N, Gross J R, Dutton R E, et al. Phase stability, sintering, and thermal conductivity of plasma-sprayed ZrO_2 - Gd_2O_3 compositions for potential thermal barrier coating applications[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(6): 1615-1621.
- [68] Khor K A, Yang J. Lattice parameters, tetragonality(c/a) and transformability of tetragonal zirconia phase in plasma-sprayed ZrO_2 - Er_2O_3 coatings[J]. *Materials Letters*, 1997, 31(1): 23-27.
- [69] Stecura S. New ZrO_2 - Yb_2O_3 plasma-sprayed coatings for thermal barrier applications[J]. *Thin Solid Films*, 1987, 150(1): 15-40.
- [70] Feng J, Ren X R, Wang X Y, et al. Thermal conductivity of ytterbia-stabilized zirconia[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(1): 41-44.
- [71] Sasaki K, Bohac P, Gauckler L J. Phase equilibria in the system ZrO_2 - $InO_{1.5}$ [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 1993, 76(3): 689-698.
- [72] Tamarin Y A, Kachanov E B, Zherdev S V. Thermophysical properties of ceramic layers in TBC-EB[J]. *Materials Science Forum*, 1997, 251-254: 949-956.
- [73] Jones R L, Reidy R F, Mess D. Scandia, yttria-stabilized zirconia for thermal barrier coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1996, 82(1/2): 70-76.
- [74] Leoni M, Jones R L, Scardi P. Phase stability of scandia-yttria-stabilized zirconia TBCs[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998(108/109): 107-113.
- [75] Liu H F, Li S L, Li Q L, et al. Investigation on the phase stability, sintering and thermal conductivity of Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 for thermal barrier coating application[J]. *Materials & Design*, 2010, 31(6): 2972-2977.
- [76] 李其连, 刘怀菲. 等离子喷涂 Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 热障涂层组织结构和性能研究[J]. *热喷涂技术*, 2016, 8(1): 17-24. Li Qilian, Liu Huaifei. Microstructure and properties of plasma sprayed Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 TBCs[J]. *Thermal Spray Technology*, 2016, 8(1): 17-24. (in Chinese)
- [77] 曹书光, 郭文荣, 谢敏, 等. Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 陶瓷材料热物理性能[J]. *材料导报*, 2016, 30(8): 69-71. Cao Shuguang, Guo Wenrong, Xie Min, et al. Thermal physical properties of Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 ceramic[J]. *Materials Review*, 2016, 30(8): 69-71. (in Chinese)
- [78] Mu Y, Yao G, Cao Z, et al. Strain-rate effects on the compressive response of closed-cell copper-coated carbon fiber/aluminum composite foam[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(1): 61-64.
- [79] Hartig J, Jesse F, Schickanz K, et al. Influence of experimental setups on the apparent uniaxial tensile load-bearing capacity of textile reinforced concrete specimens[J]. *Materials & Structures*, 2012, 45(3): 433-446.
- [80] Matsumoto M, Aoyama K, Matsubara H, et al. Thermal conductivity and phase stability of plasma sprayed ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3 coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 194(1): 31-35.
- [81] Matsumoto M, Yamaguchi N, Matsubara H. Low thermal conductivity and high temperature stability of ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3 coatings produced by electron beam PVD[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50(6): 867-871.
- [82] 章桥新, 黄祺, 揭松, 等. 纳米 ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3 热障涂层的结构与性能研究[J]. *热加工工艺*, 2011, 40(18): 120-124. Zhang Qiaoxin, Huang Qi, Jie Song, et al. Study on microstructure and properties of nano-structured ZrO_2 - Y_2O_3 - La_2O_3 thermal barrier coating[J]. *Hot Working Technology*, 2011, 40(18): 120-124. (in Chinese)
- [83] Choi H, Kim H, Lee C. Phase evolutions of plasma sprayed ceria and yttria stabilized zirconia thermal barrier coating[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(17): 1359-1361.
- [84] Moon J, Choi H, Kim H, et al. The effects of heat treatment on the phase transformation behavior of plasma-sprayed stabilized ZrO_2 coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 155(1): 1-10.
- [85] Girolamo G D, Blasi C, Schioppa M, et al. Structure and thermal properties of heat treated plasma sprayed ceria-yttria co-stabilized zirconia coatings[J]. *Ceramics International*, 2010, 36: 961-968.

- [86] Schulz U, Fritscher K, Peters M. EB-PVD Y_2O_3 and CeO_2/Y_2O_3 stabilized zirconia thermal barrier coatings—crystal habit and phase composition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1996, 82: 259-269.
- [87] Thornton J, Majumdar A, Mcadam G. Enhanced cerium migration in ceria-stabilised zirconia[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1997, 94/95: 112-117.
- [88] Oghaz M H, Razavi R S, Ghasemi A. Synthesis and characterization of ceria-yttria co-stabilized zirconia(CYSZ) nanoparticles by sol-gel process for thermal barrier coatings (TBCs) applications[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, 74(3): 603-612.
- [89] 官文彪, 李于朋, 刘威, 等. CeO_2/ZrO_2 - Y_2O_3 纳米结构热障涂层的制备与高温性能[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(8): 860-864.
Gong Wenbiao, Li Yupeng, Liu Wei, et al. Preparation and high-temperature properties of nanostructured CeO_2/ZrO_2 - Y_2O_3 thermal barrier coating[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(8): 860-864.
- [90] 李任伟, 黄飞. CeO_2/Y_2O_3 - ZrO_2 纳米结构热障涂层的抗烧蚀性能研究[J]. *东北电力大学学报*, 2016, 36(6): 60-63.
Li Renwei, Huang Fei. Resistance performance to sintering for Y_2O_3 - ZrO_2 with nano CeO_2 [J]. *Journal of Northeast Dianli University*, 2016, 36(6): 60-63. (in Chinese)
- [91] 李任伟, 官文彪. CeO_2/ZrO_2 - Y_2O_3 纳米热障涂层高温熔盐腐蚀性能及失效机理[J]. *材料热处理学报*, 2016, 37(3): 145-149.
Li Renwei, Gong Wenbiao. Molten salt corrosion resistance and failure mechanism of nanostructured CeO_2/ZrO_2 - Y_2O_3 thermal barrier coating[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2016, 37(3): 145-149. (in Chinese)
- [92] 宋闪光, 王伟, 谭世磊, 等. 稀土掺杂 Nd_2O_3 对 YSZ/(Ni, Al) 复合涂层组织与性能的影响[J]. *表面技术*, 2016, 45(10): 49-55.
Song Shanguang, Wang Wei, Tan Shilei, et al. Effect of rare earth doped with Nd_2O_3 on microstructure and properties of YSZ/(Ni, Al) composite coatings[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(10): 49-55. (in Chinese)
- [93] Andrievskaya E R. Phase transformations in the ternary systems ZrO_2 (HfO_2)- Y_2O_3 - Eu_2O_3 at 1 250 °C [J]. *Key Engineering Materials*, 2001, 206/213: 719-722.
- [94] Volceanov E, Plăpcianu C, Kuncser V, et al. 151Eu-Mössbauer spectroscopic study on ceramics belonging to ZrO_2 - Eu_2O_3 - Y_2O_3 system [J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2008, 10(4): 891-895.
- [95] Rebollo N R, Fabrichnaya O, Levi C G. Phase stability of Y^+ Gd co-doped zirconia [J]. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 2003, 94(3): 163-170.
- [96] 宋闪光, 王伟, 谭世磊, 等. 稀土掺杂 Gd_2O_3 对 YSZ/(Ni, Al) 热障涂层组织与性能的影响[J]. *表面技术*, 2016, 45(3): 109-114.
Song Shanguang, Wang Wei, Tan Shilei, et al. Effect of rare earth doped Gd_2O_3 on microstructure and properties of YSZ/(Ni, Al) composite coatings[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(3): 109-114. (in Chinese)
- [97] Liu H F, Li S L, Li Q L, et al. Microstructure, phase stability and thermal conductivity of plasma sprayed Yb_2O_3 , Y_2O_3 co-stabilized ZrO_2 coatings [J]. *Solid State Sciences*, 2011, 13(3): 513-519.
- [98] 刘怀菲. 二元稀土氧化物复合稳定氧化锆热障涂层材料的制备及性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
Liu Huaifei. Preparation and properties of zirconia based thermal barrier coatings codoped with two rare earth oxides [D]. Changsha: Central South University, 2011. (in Chinese)
- [99] Huang X, Wang D M, Lamontagne M, et al. Experimental study of the thermal conductivity of metal oxides codoped yttria stabilized zirconia [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2008, 149(1): 63-72.
- [100] Yu Q, Zhou C, Zhang H, et al. Thermal stability of nanostructured 13wt% Al_2O_3 -8wt% Y_2O_3 - ZrO_2 thermal barrier coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(4): 889-897.
- [101] Nazarpour S, Gándara C L, Ramos F M, et al. Phase transformation studies on YSZ doped with alumina. Part I: Metastable phases [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 505(2): 527-533.
- [102] Nazarpour S, Gándara C L, Zamani C, et al. Phase transformation studies on YSZ doped with alumina. Part II: Yttria segregation [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 505(2): 534-541.
- [103] Lü H, Zhao W, An Q, et al. Nanomechanical properties and microstructure of ZrO_2/Al_2O_3 plasma sprayed coatings [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2009, 518(1/2): 185-189.
- [104] Keyvani A. Microstructural stability oxidation and hot corrosion resistance of nanostructured Al_2O_3 /YSZ composite compared to conventional YSZ TBC coatings [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 623: 229-237.
- [105] Chen H C, Pfender E, Heberlein J. Plasma-sprayed ZrO_2 thermal barrier coatings doped with an appropriate amount of SiO_2 [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 315(1/2): 159-169.
- [106] Schaedler T A, Leckie R M, Krämer S, et al. Toughening of nontransformable t' -YSZ by addition of titania [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 90(12): 3896-3901.
- [107] Zhao M, Pan W. Effect of lattice defects on thermal conductivity of Ti-doped, Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(14): 5496-5503.
- [108] Zhao M, Ren X R, Pan W. Low thermal conductivity of SnO_2 -doped Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 : effect of the lattice tetragonal distortion [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(1): 229-235.

- [109] Singh J, Wolfe D E, Miller R A, et al. Tailored microstructure of zirconia and hafnia-based thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high hemispherical reflectance by EB-PVD[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(6): 1975-1985.
- [110] Grover V, Sengupta P, Tyagi A K. Sub-solidus phase relations in CeO₂-YSZ and ThO₂-YSZ systems: XRD, high temperature-XRD and EPMA studies[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2007, 138(3): 246-250.
- [111] Zhao M, Ren X R, Yang J, et al. Thermo-mechanical properties of ThO₂-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ for thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(1): 501-508.
- [112] Almeida D S, Silva C R M, Nono M C A, et al. Thermal conductivity investigation of zirconia co-doped with yttria and niobia EB-PVD TBCs[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2007, 443(1/2): 60-65.
- [113] Almeida D S, Cairo C A A, Silva C R M, et al. Thermal barrier coating by electron beam-physical vapor deposition of zirconia co-doped with yttria and niobia[J]. *Journal of Aerospace Technology & Management*, 2010, 2(2): 195-202.
- [114] Raghavan S, Wang H, Dinwiddie R B, et al. Ta₂O₅/Nb₂O₅ and Y₂O₃ co-doped zirconias for thermal barrier coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(3): 431-437.
- [115] Limarga A M, Shian S, Leckie R M, et al. Thermal conductivity of single-and multi-phase compositions in the ZrO₂-Y₂O₃-Ta₂O₅ system[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(12): 3085-3094.
- [116] Pitek F M, Levi C G. Opportunities for TBCs in the ZrO₂-YO_{1.5}-TaO_{2.5} system[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(12): 6044-6050.
- [117] Bhattacharya A K, Shklover V, Steurer W, et al. Ta₂O₅-Y₂O₃-ZrO₂ system: experimental study and preliminary thermodynamic description[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(3): 249-257.
- [118] Raghavan S, Mayo M J. The hot corrosion resistance of 20mol% YTaO₄ stabilized tetragonal zirconia and 14mol% Ta₂O₅ stabilized orthorhombic zirconia for thermal barrier coating applications[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 160(2): 187-196.
- [119] Habibi M H, Wang L, Liang J, et al. An investigation on hot corrosion behavior of YSZ-Ta₂O₅ in Na₂SO₄ + V₂O₅ salt at 1 100 °C[J]. *Corrosion Science*, 2013, 75: 409-414.
- [120] Habibi M H, Yang S, Guo S M. Phase stability and hot corrosion behavior of ZrO₂-Ta₂O₅ compound in Na₂SO₄-V₂O₅ mixtures at elevated temperatures[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(3): 4077-4083.
- [121] Ramaswamy P, Seetharamu S, Varma K B R, et al. Evaluation of CaO-CeO₂-partially stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 1999, 25(4): 317-324.
- [122] 刘喜华, 毛红, 宋波, 等. La₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 粉的制备及性能[J]. *北京科技大学学报*, 2004, 26(4): 404-406.
Liu Xihua, Mao Hong, Song Bo, et al. Preparation and behavior of La₂O₃-CeO₂-ZrO₂ powders[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2004, 26(4): 404-406. (in Chinese)
- [123] 周宏明, 易丹青, 肖来荣. 化学沉淀法制备 CeO₂-La₂O₃-ZrO₂ 陶瓷粉末[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(2): 265-269.
Zhou Hongming, Yi Danqing, Xiao Lairong. Preparation of CeO₂-La₂O₃-ZrO₂ ceramic powder by chemical precipitation method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(2): 265-269. (in Chinese)
- [124] 周宏明, 易丹青. 热障涂层用 Nd₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 陶瓷粉末制备及其性能研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(2): 247-252.
Zhou Hongming, Yi Danqing. Preparation and thermophysical properties of Nd₂O₃-CeO₂-ZrO₂ ceramic powder used for thermal barrier coating[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(2): 247-252. (in Chinese)
- [125] Grover V, Tyagi A K. Lattice thermal expansion studies on single-phase compositions in CeO₂-ThO₂-ZrO₂ system[J]. *Ceramics International*, 2005, 31(6): 769-772.
- [126] Shen Y, Leckie R M, Levi C G, et al. Low thermal conductivity without oxygen vacancies in equimolar YO_{1.5} + TaO_{2.5}- and YbO_{1.5} + TaO_{2.5}- stabilized tetragonal zirconia ceramics [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(13): 4424-4431.
- [127] Sluytman J S V, Krämer S, Tolpygo V K, et al. Microstructure evolution of ZrO₂-YbTaO₄ thermal barrier coatings[J]. *Acta Materialia*, 2015, 96(11): 133-142.
- [128] 冀晓鹏, 宫声凯, 徐惠彬, 等. 添加稀土元素对热障涂层 YSZ 陶瓷层晶格畸变的影响[J]. *航空学报*, 2007, 28(1): 196-200.
Ji Xiaojuan, Gong Shengkai, Xu Huibin, et al. Influence of rare earth elements additions in YSZ ceramic coatings of thermal barrier coatings on lattice distortion [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2007, 28(1): 196-200. (in Chinese)
- [129] Zhu D M, Miller R A. Development of advanced low conductivity thermal barrier coatings[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, 1(1): 86-94.
- [130] Zhu D M, Nesbitt J A, Mccue T R, et al. Furnace cyclic behavior of plasma-sprayed zirconia-yttria and multi-component rare earth oxide doped thermal barrier coatings[J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2008, 23(4): 533-545.
- [131] Bobzin K, Zhao L D, Öte M, et al. Deposition and characterization of thermal barrier coatings of ZrO₂-4mol%Y₂O₃-1mol%Gd₂O₃-1mol%Yb₂O₃[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 268: 205-208.

- [132] 李正, 张鑫, 章德铭, 等. 稀土掺杂量对改性 YSZ 热障涂层的性能影响研究[J]. 热喷涂技术, 2015, 7(1): 44-50.
Li Zheng, Zhang Xin, Zhang Deming, et al. Study on effects of amount of doping rare earth oxide for modified YSZ thermal barrier coating[J]. Thermal Spray Technology, 2015, 7(1): 44-50. (in Chinese)
- [133] 李嘉, 谢铮, 何管, 等. Gd_2O_3 - Yb_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 热障涂层材料的热物理性能[J]. 表面技术, 2015, 44(9): 18-22, 42.
Li Jia, Xie Zheng, He Jing, et al. Thermophysical properties of Gd_2O_3 - Yb_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 thermal barrier coating material[J]. Surface Technology, 2015, 44(9): 18-22, 42. (in Chinese)
- [134] Ji X J, Wei Q L, Zhou C G, et al. Influence of addition of rare earth elements on thermal barrier coatings microstructural evolution[J]. International Journal of Modern Physics B, 2006, 20(25/27): 4010-4015.
- [135] Wei Q, Guo H, Gong S, et al. Novel microstructure of EB-PVD double ceramic layered thermal barrier coatings[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(16): 5736-5739.
- [136] Li Q L, Cui X Z, Li S Q, et al. Synthesis and phase stability of scandia, gadolinia, and ytterbia co-doped zirconia for thermal barrier coating application[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24(1): 136-143.
- [137] 舒焕烜, 牟仁德, 陆峰, 等. Gd_2O_3 -NiO 共掺对钇稳定氧化锆材料热物理性能的影响[J]. 装备环境工程, 2016, 13(3): 57-62.
Shu Huanxuan, Mu Rende, Lu Feng, et al. Influence of Gd_2O_3 -NiO co-doping on thermal physical properties of zirconia-based ceramic materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016, 13(3): 57-62. (in Chinese)
- [138] 舒焕烜. Gd_2O_3 -NiO 共掺对钇稳定氧化锆材料隔热性能影响的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
Shu Huanxuan. Research on Gd_2O_3 -NiO co-doping on insulation properties of zirconia-based ceramic materials[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016. (in Chinese)
- [139] Matsumoto M, Kato T, Yamaguchi N, et al. Thermal conductivity and thermal cycle life of La_2O_3 and HfO_2 doped ZrO_2 - Y_2O_3 coatings produced by EB-PVD[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(19): 2835-2840.
- [140] Song X W, Xie M, Mu R D, et al. Influence of the partial substitution of Y_2O_3 with Ln_2O_3 ($Ln=Nd, Sm, Gd$) on the phase structure and thermophysical properties of ZrO_2 - Nb_2O_5 - Y_2O_3 ceramics[J]. Acta Materialia, 2011, 59(10): 3895-3902.
- [141] Song X W, Xie M, An S L, et al. Structure and thermal properties of ZrO_2 - Ta_2O_5 - Y_2O_3 - Ln_2O_3 ($Ln=Nd, Sm$ or Gd) ceramics for thermal barrier coatings[J]. Scripta Materialia, 2010, 62(11): 879-882.
- [142] Niu X Q, Xie M, Zhou F, et al. Substituent influence of yttria by gadolinia on the tetragonal phase stability for Y_2O_3 - Ta_2O_5 - ZrO_2 ceramics at 1 300 °C[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(4): 381-386.
- [143] 牛晓庆, 宋希文, 谢敏, 等. Nd_2O_3 掺杂对 Y_2O_3 - Ta_2O_5 - ZrO_2 陶瓷相结构及热膨胀性能的影响[J]. 稀土, 2012, 33(3): 30-34.
Niu Xiaoqing, Song Xiwen, Xie Min, et al. Influence of Nd_2O_3 doping on the structure and thermal expansion behavior of Ta_2O_5 - Y_2O_3 - ZrO_2 ceramics[J]. Chinese Rare Earths, 2012, 33(3): 30-34. (in Chinese)
- [144] 辛娜, 乔璟, 谢敏, 等. Er_2O_3 掺杂对 Y_2O_3 - Ta_2O_5 - ZrO_2 陶瓷相结构及相稳定性的影响[J]. 稀土, 2016, 37(6): 128-133.
Xin Na, Qiao Jing, Xie Min, et al. The effect of Er_2O_3 doping on structures and phase stability of Y_2O_3 - Ta_2O_5 - ZrO_2 ceramics[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(6): 128-133. (in Chinese)
- [145] 黄绍东, 李培忠, 王晓静, 等. Yb_2O_3 - Y_2O_3 - Ta_2O_5 - ZrO_2 体系相稳定性研究[J]. 稀土, 2013, 34(4): 41-45.
Huang Shaodong, Li Peizhong, Wang Xiaojing, et al. The study of phase stability for Yb_2O_3 - Y_2O_3 - Ta_2O_5 - ZrO_2 system[J]. Chinese Rare Earths, 2013, 34(4): 41-45. (in Chinese)
- [146] 王晓静. Yb_2O_3 掺杂对 Y_2O_3 - Ta_2O_5 - ZrO_2 结构和性能的影响[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2013.
Wang Xiaojing. The effect of Yb_2O_3 doping on the structure and properties of Y_2O_3 - Ta_2O_5 - ZrO_2 ceramic[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2013. (in Chinese)
- [147] 刘保福, 詹肇麟, 翟志清. 稀土氧化物陶瓷材料在热障涂层上的应用现状[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 61-64.
Liu Baofu, Zhan Zhaolin, Zhai Zhiqing. Application status of rare earth oxides ceramic materials on thermal barrier coatings[J]. Surface Technology, 2007, 36(2): 61-64. (in Chinese)

作者简介:

张巍(1982—), 硕士, 工程师。主要研究方向: 无机非金属材料结构和物性。

(编辑: 马文静)