

热障涂层失效机理、改进方法及未来发展方向

王志平, 费宇杰, 刘延宽

(中国民航大学 天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300)

摘 要: 热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs) 是用于航空发动机及燃气轮机的一种高效功能性隔热涂层, 常用材料为氧化钇 (质量分数 6%~8%) 部分稳定氧化锆 (YSZ)。首先, 从 TGO 生长、高温烧结、CMAS 腐蚀、盐雾腐蚀和热膨胀失配等方面介绍了 YSZ 的失效机理, 以上因素会从不同程度上造成涂层分层、开裂乃至失效。其次, 介绍了通过控制界面反应速度和元素扩散速度, 改变涂层化学成分及结构等方法, 改善 YSZ 性能。为适应下一代超高温热障涂层的发展要求, 近年来, 国内外针对制备工艺的改善和新材料性能进行了研究。通过调控等离子物理气相沉积的喷距, 能得到不同微观结构的热障涂层, 运用纳米粉体再造粒技术, 能制备出抗热震性能、耐磨抗腐蚀性、韧性以及可加工性更为优异的纳米结构涂层。 ABO_3 型钙钛矿结构钽盐、钽酸盐、石榴石结构稀土铝酸盐、磁铅石结构稀土铝酸盐、独居石结构稀土磷酸盐等新型陶瓷层材料的研究是一大热点。与传统 YSZ 相比, 新陶瓷层材料有优异的高温相稳定性、高热膨胀系数、高热导率等性能, 但存在断裂韧性低、组分复杂等缺点。最后, 为热障涂层未来研究指出了方向, 并展望了其面临的挑战。

关键词: 热障涂层; 陶瓷材料; 航空发动机; 超高温

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)07-0126-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.07.012

Failure Mechanism, Improvement Method and Future Development Direction of Thermal Barrier Coatings

WANG Zhi-ping, FEI Yu-jie, LIU Yan-kuan

(Tianjin Key Laboratory of Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance,
Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

ABSTRACT: Thermal Barrier Coatings (TBCs) is a high-efficiency functional thermal insulation coating used for aero-engine and combustion gas turbine. The yttrium partially (mass fraction 6%~8%) stabilized zirconia (YSZ) is commonly used for TBCs. The failure mechanism of YSZ is firstly introduced from the aspects of TGO growth, high temperature sintering, CMAS corrosion, salt spray corrosion and thermal expansion mismatch. The above factors will cause coating delamination, cracking and even failure to varying degrees. Then the improvement of the performance and property of YSZ is discussed by controlling the interface reaction rate and element diffusion rate, changing the chemical composition and structure of the coatings. In order

收稿日期: 2020-07-23; 修订日期: 2020-11-19

Received: 2020-07-23; Revised: 2020-11-19

基金项目: 天津市教委科研计划项目 (2020KJ016); 中央高校基本科研业务费项目中国民航大学专项 (3122020065)

Fund: Supported by Scientific Research Project of Tianjin Education Commission (2020KJ016), Research Operation Cost Special Fund of Civil Aviation University of China (3122020065)

作者简介: 王志平 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WANG Zhi-ping (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

引文格式: 王志平, 费宇杰, 刘延宽. 热障涂层失效机理、改进方法及未来发展方向[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 126-137.

WANG Zhi-ping, FEI Yu-jie, LIU Yan-kuan. Failure mechanism, improvement method and future development direction of thermal barrier coatings[J]. Surface technology, 2021, 50(7): 126-137.

to meet the development requirements of the next generation of ultra-high temperature thermal barrier coatings, the improvement of preparation technology and the properties of new materials have been studied at home and abroad in recent years. Thermal barrier coatings with different microstructures can be obtained by adjusting the spray distance of plasma physical vapor deposition, and nano-structured coatings with better thermal shock resistance, wear resistance and corrosion resistance, toughness and machinability can be prepared by using nano-powder re-granulation technology. The study of ABO_3 perovskite structure barium salt, tantalite, garnet structure rare earth aluminate, magnetic lead structure rare earth aluminate, monazite structure rare earth phosphate and other new ceramic layer materials is a popular topic. Compared with the traditional YSZ, the new ceramic layer material has excellent high-temperature phase stability, thermal expansion coefficient, thermal conductivity and other properties, but it has disadvantages such as low fracture toughness and complex composition. Finally, provides direction for future research and looks forward to the challenges.

KEY WORDS: thermal barrier coatings; ceramic material; aero-engine; ultra-high temperature

随着两机(燃气轮机、航空发动机)技术的不断发展进步,研制高推重比、高效率、低油耗以及长寿命的燃气涡轮发动机势在必行,要达到此目标,就要求较高的涡轮前进口温度^[1]。作为先进民机代表的波音 787 上装配的 TRENT-1000 三转子发动机,使用的是第四代镍基单晶高温合金和陶瓷基复合材料,其承温能力达到 1180 °C,已接近高温合金的熔点(~1300 °C)。因此,为适应在严酷的高温环境下工作,热障涂层技术被美国、欧洲各国和我国视为现有提高燃气涡轮发动机推重比和热效率的三大关键性技术之一^[2]。

热障涂层(Thermal Barrier Coatings, TBCs)是一种功能隔热涂层,通常是将导热系数较低的高熔点陶瓷材料喷涂于燃气涡轮发动机核心热端部件表面,避免高温介质直接作用在金属基体表面,不仅可以达到降低金属部件温度、提高抗腐蚀性、进一步提高发动机工作温度的目的,而且还能减少燃油消耗,延长发动机的使用寿命。目前,应用最成熟、最广泛的 TBCs 陶瓷层材料为质量分数 7%~8% Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 (YSZ),粘结层主要采用 MCrAlY 合金(M 指 Fe、Ni、Co 等),但因其服役过程中会长期受到热循环作用,引起 YSZ 分层、剥落,导致热障涂层体系失效。因此,目前国内外研究人员对 TBCs 失效机理进行了大量的研究,以期提高其隔热性能及服役寿命。

本文介绍了热障涂层失效机制的研究现状及改善措施,并探讨了未来发展方向。

1 YSZ 服役过程中现存的问题

1.1 高温服役过程中 TGO 的生长

TBCs 服役过程中会形成热生长氧化物(Thermally Grown Oxides, TGO),其主要成分是 Al_2O_3 ,连续而致密的 Al_2O_3 薄膜能有效阻止氧离子继续向粘结层扩散,从而造成氧化,并能降低陶瓷层与粘结层之间热膨胀系数的失配,从而起到提高 TBCs 寿命的作用。TGO 的氧化增厚可分为三个阶段:1)快速生长阶段(0~25 h)。此阶段氧气充足,Al 选择性氧化生

成含 γ 、 θ 相的 Al_2O_3 。2)稳定氧化阶段(25~150 h)。此阶段亚稳态 γ 、 θ 相的 Al_2O_3 向稳态 α - Al_2O_3 转变^[3],形成连续、致密的氧化膜,且 α - Al_2O_3 增厚。3)缓慢氧化阶段(150 h~失效)。此阶段 Al 元素大量消耗,在粘结层表层附近形成“贫铝区”,同时在陶瓷层/粘结层界面处生成 Cr_2O_3 和 NiCr_2O_4 等尖晶石相的混合氧化物,混合氧化物的继续生成,会诱发 YSZ 层间未结合界面扩展,进而形成裂纹,最终导致涂层失效^[4]。

1.2 高温烧结

电子束物理气相沉积(Electron-Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD)制备的 YSZ 涂层的微结构以羽毛状的柱状晶为主,晶间的间隙与内部的纳米级孔隙,使 YSZ 具有良好的应变容限,缓解了热障涂层的失效^[5]。等离子喷涂制备陶瓷层则具有典型的层状结构,涂层内部存在大量微观裂纹、层间结合区及球状气孔,能有效降低涂层的热导率^[6-8]。

当 TBCs 表面温度高于 1200 °C 时,YSZ 层易发生高温烧结,涂层中羽毛状的柱状晶结构消失,其尖端变得平滑。相邻的柱状晶因烧结而生长在一起,使涂层失去应变容限。柱状晶粗化明显,且顶部的柱状晶尺寸要明显大于底部,晶粒粗化将导致柱状晶的强度降低,力学性能下降^[5]。同时涂层孔隙率呈整体下降趋势,且烧结温度越高,下降越多^[8]。孔隙率的降低会导致陶瓷层弹性模量和硬度明显增加,断裂韧性增加^[9],从而使涂层硬化^[10],严重时甚至可以造成陶瓷层发生片状脱落,从而导致叶片等热端部件的金属基体受到损伤。

1.3 CMAS 腐蚀

飞机在服役过程中,发动机易吸入沙砾、火山灰等颗粒物,它们吸附沉积在叶片表面,造成冷却孔堵塞,引起涂层早期失效。当吸入进燃烧室后,在高温燃气的作用下,形成熔融玻璃态沉积物 CMAS(其主要成分为 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等硅酸铝盐物质,

也常含有 V、S、Na、Fe 等微量元素)^[11]。高温下, CMAS 对 YSZ 涂层的腐蚀机理比较复杂, 总体来说可分为以下几个阶段^[12-16]: 首先, 熔融的 CMAS 渗入涂层表面, 使陶瓷层烧结速率加快, 隔热性能下降, 梯度烧结导致不同 CMAS 渗入区在热物理性能上与涂层整体有较大差异, 长时间服役, 陶瓷层内会累积较大剪切应力, 造成分层、剥离等形式的失效; 其次, Y^{3+} 溶解在 CMAS 中, 导致贫 Y 区的出现, YSZ 晶格转变产生了 3%~5%的体积膨胀和横向压应力, 使内部萌生裂纹; 最后, 腐蚀降低了涂层应变损伤容限, 涂层在长时间受热循环和 CMAS 的耦合作用下, 会产生分层、开裂, 以致剥落。

1.4 盐雾腐蚀

航空发动机在整个服役阶段, 大部分时间都会受常温下的盐雾腐蚀。YSZ 层中的微裂纹和孔隙, 易成为空气中腐蚀介质侵入涂层内部的盐雾通道。当 Cl^- 进入粘结层表面后, 会与涂层制备时预氧化产生的 O^{2-} 、 OH^- 或 H_2O 发生竞争吸附, 同时与金属阳离子逐步形成可溶性氯化物, 使氧化层表面发生腐蚀^[17]。当经过高温热循环后, MCrAlY 粘结层会加速氧化, 生成主要为 $\gamma-Al_2O_3$ 的 TGO 层, 其疏松、易开裂等特征, 难以阻隔外界腐蚀介质的侵入, 产生的体积膨胀还降低了陶瓷层与粘结层之间的结合力^[18]。盐雾腐蚀还易造成陶瓷层内氧化锆晶体挤压、变形, 导致涂层裂纹扩展, 为腐蚀性介质提供更多的扩散通道, 加速涂层的破裂和剥落^[19]。另外, 叶片通流表面积盐后, 可能会改变叶片形状, 降低气动效率, 从而降低燃气轮机功率、增加油耗^[20]。

1.5 热膨胀失配

在基体与陶瓷层间添加 MCrAlY 金属粘结层, 在一定程度上缓解了金属基体与陶瓷面层热膨胀系数差异带来的问题, 提高了合金的抗氧化性^[21-22]。由于各层的热膨胀系数存在差异, 且差别随界面温度的升高而增大, 层间会产生并累积热应力, 导致裂纹等产生和扩展。在升温过程中, TGO 的热膨胀系数低于基体, 受到的热生长应力为拉应力; 而在降温过程中, 由于 TGO 的收缩速率低于基体, 所受的压应力大于拉应力, 总体受压^[23]。同时, TBCs 各层材料的弹性模量、硬度等力学性能都有所降低, 因而涂层的应力容限也下降, 粘结层内部离子向外扩散的速率加快, 抗氧化能力下降。以上因素均会在不同程度上影响 TBCs 的寿命, 导致 YSZ 内部翘曲失稳乃至涂层开裂剥落。

2 YSZ 性能改善的措施

2.1 TGO 生长的控制

金属高温氧化过程主要由界面反应速度和元素

扩散速度两个因素控制。氧化初期, 界面反应速度起主要作用, 当致密氧化膜形成并增厚后, 元素浓度梯度引起的扩散和电位梯度引起的迁移, 其速度共同主导氧化速度, 因此可以由此思路出发, 寻求控制 TGO 生长的方法。

改变粘结层的化学成分是控制 TGO 类型及生长速率的一种常用方法, 不仅能在 TGO 中形成连续、均匀、致密的 $\alpha-Al_2O_3$ 膜, 还能使 TGO 的生长速率保持在一个较低水平。Burtin 等^[24-25]研究发现氧化铝的高温相稳定性会受到共扩散的其他离子影响。 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等阳离子半径较小, 可加速 Al_2O_3 由 γ 、 θ 相向 α 相的相变, 而 Ca^{4+} 、 Zr^{4+} 等大半径阳离子则可抑制其相变。这是因为小半径阳离子提供了向密排结构 $\alpha-Al_2O_3$ 相变的条件^[26]。掺杂 Hf^{4+} 、 Y^{3+} 等大半径的活性阳离子可以抑制 $\alpha-Al_2O_3$, 因为它们大多固溶在有氧离子空位网络的亚稳相氧化铝中, 在氧化过程中的偏析聚集作用抑制了 TGO 生长, 而 Cr 元素等小半径阳离子则固溶在结构紧密的 $\alpha-Al_2O_3$ 中, 加速 TGO 的生长^[27]。

在高温氧化过程中, 陶瓷层/粘结层界面凸起区域主要表现为拉应力, 凹陷区为压应力, 拉应力能促进 TGO 层的快速生长, 压应力则会抑制 TGO 的生长速率, 在保证涂层有效结合强度的前提下, 降低粘结层的表面粗糙度, 能够有利于降低涂层的界面应力, 以及减缓 TGO 的生长速率, 从而提高热障涂层的高温稳定性^[28]。

超音速微粒轰击技术 (Supersonic Fine Particles Bombarding, SFPB) 通过微小粒子对粘接层表面的轰击, 改变 MCrAlY 粘结层表面形貌, 使其表层晶粒细化, 涂层内部孔隙减少, 结合更紧密, 涂层变得更加平整, 进而影响高温氧化服役后 TGO 的物相^[29-30]。经 SFPB 处理后, 氧化反应初期, 氧化速率加快, TGO 进入稳定生长期的时间缩短, 连续致密的氧化膜阻止 Ni、Co、Cr 尖晶石氧化物大量生成, 延缓了涂层内部裂纹的生长与扩散, 从而有效提高了涂层的抗高温氧化性能和延长了热障涂层的有效寿命。

采用冷喷涂 (cold spraying, CS)、超音速火焰喷涂 (High Velocity Oxygen Fuel, HVOF) 等工艺能够较早形成连续带状分布的 $\theta-Al_2O_3$, 对氧气起到隔离作用, 抑制 Al 元素的氧化^[31-32]。用物理气相沉积 (Physical Vapor Deposition, PVD) 技术预先沉积一层富 Al 层, 也可以在一定程度上降低氧气扩散系数, 抑制 TGO 的生长速度^[33-34]。

除了采用不同的热喷涂工艺对 TGO 的生长机制进行控制外, 也可对涂层进行后处理, 如真空热处理 (Vacuum Heat Treatment, VHT), 其目的是于陶瓷层/粘结层界面处提前生成连续而致密的 Al_2O_3 薄膜。相较于未经处理的涂层, 真空热处理相当于对涂层进行了再烧结, 使热障涂层的孔隙更少、更小、更致密, 尖晶石类和其他 Ni、Cr、Co 氧化物生成得较少、较

晚,且受到一定程度的抑制,因而减少了裂纹源的发生,延长了 TGO 稳定生长时间,从而达到延长涂层使用寿命的目的。

2.2 提升 YSZ 的抗烧蚀性

提升 YSZ 抗烧蚀性能主要有两种方法:一是采用稀土离子取代 LZ 涂层;二是采用稀土锆酸盐与 YSZ 结合,形成双陶瓷层结构。

2.2.1 稀土离子取代的 LZ 涂层

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) 是一种具有极高结构稳定性、良好的抗烧蚀性和较低热导率的高温热障涂层材料,其中的 La 可被其他稀土离子替代,通过降低 La—O 键的强度,扩张 La—O 键,提高 LZ 的热膨胀系数^[35]。大量研究发现轻稀土元素 (La—Eu) 中 Eu—O 键和重稀土元素 (Gd—Lu) 中 Yb—O 键的键能最低,因此选用它们来取代 La 有利于提高 LZ 的热膨胀系数。

Lehmann^[36]通过研究发现,稀土离子取代 La 对热膨胀系数的影响并不完全符合随原子序数的增大而键能降低的规律,如 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数先减,后增 (峰值为 $9.6 \times 10^{-6}/\text{K}$), $\text{LaEuZr}_2\text{O}_7$ 先增后减 (峰值为 $10.6 \times 10^{-6}/\text{K}$), $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 线性增大 (峰值为 $10.4 \times 10^{-6}/\text{K}$), 其他离子取代不利于热膨胀系数的提高,并且会生成杂相,且取代量低,不利于 P-结构的稳定。

Saruhan 等^[37]研究了用 EB-PVD 制备的 LZ 涂层的抗烧蚀能力。在 1373 K 下煅烧 100 h 后,涂层的比表面积降低了 0.86%,而 8YSZ 涂层降低了 0.94%,可见 LZ 比 8YSZ 有最佳的抗烧蚀性能^[38]。Sivakumar 等^[39]用 PS 制备的 LZ 和 8YSZ 在 1473 K 下煅烧 10 h,涂层分别收缩 6.2% (孔隙率 16.5%) 和 15.6% (孔隙率 24.2%)。在同等条件下, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层收缩仅 0.7% (孔隙率 13.5%), $\text{LaEuZr}_2\text{O}_7$ 涂层 (孔隙率 18.5%) 反而膨胀了 4.0%; $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层在 1523 K 和 1623 K 下煅烧 10 h 则分别收缩了 3.1% 和 33.4%^[35]。可见 Nd 和 Eu 取代 La 有利于提高 LZ 的抗烧蚀能力。图 1^[39]显示了不同温度下,热处理对相应 LZ 涂层导热系数和孔隙率的影响。

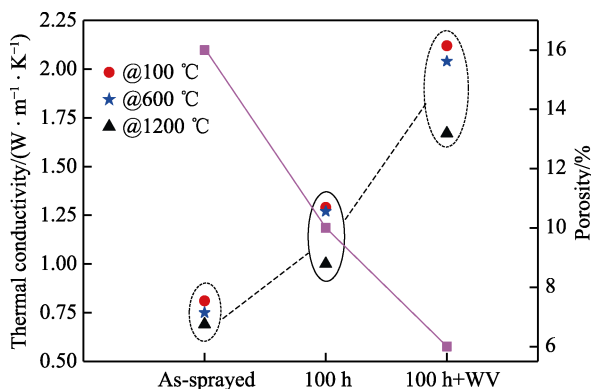


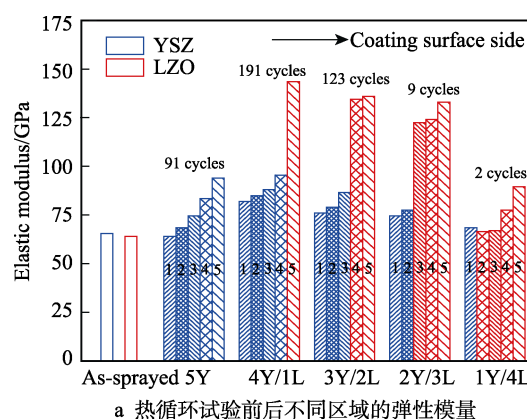
图 1 热处理对 LZ 涂层导热系数和孔隙率的影响^[39]

Fig.1 Effect of heat treatment on the thermal conductivity and porosity of the LZ coatings^[39]

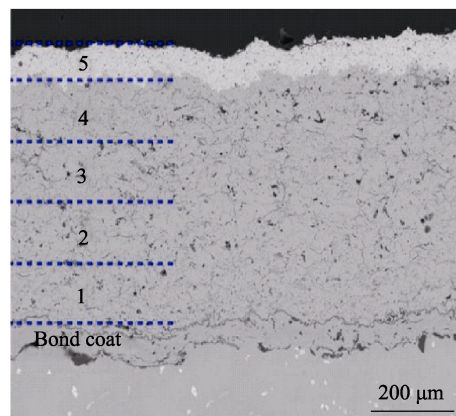
2.2.2 双陶瓷层结构

在超过 1373 K 的温度下,YSZ 涂层的 TGO 生长速率急剧增加,超过 1573 K 时,涂层寿命因相变、烧结而急剧下降。稀土烧绿石材料 ($\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, R=稀土元素) 具有热稳定性好、不发生相变、抗腐蚀、抗烧结、热导率低等优点,缺点是热膨胀系数和断裂韧性低;而 YSZ 的性能则与之相反,将这两种材料优缺点互补,组成以 RZ 为表面陶瓷层、YSZ 为内部陶瓷层结构的双陶瓷层 (DCL) TBCs,能够有效解决 YSZ 易烧结的问题。

弹性模量是评价烧结程度的重要参数,Cheng 等^[40]研究了不同厚度比 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ DCL-TBCs 的热循环表现及隔热性能。图 2^[40]为热循环试验前后不同区域的弹性模量和热循环寿命,柱形从左到右依次为靠近粘结层区域和靠近涂层表面区域。结果表明,由于温度梯度的影响,涂层的孔隙率和弹性模量在涂层厚度上存在差异分布,在接近涂层表面的区域增长较快,而在接近粘结层的区域,由于温度相对较低,弹性模量增长较慢,这意味着涂层的差异烧结。此外,400 μm YSZ + 67 μm LZ (4Y/1L)、300 μm YSZ + 134 μm LZ (3Y/2L)、200 μm YSZ + 201 μm LZ (2Y/3L)、100 μm YSZ + 268 μm LZ (1Y/4L) 这些



a 热循环试验前后不同区域的弹性模量



b 失效后不同区域的示意图

图 2 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ DCL-TBCs 的弹性模量^[40]

Fig.2 Elastic modulus of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ DCL-TBCs^[40]: a) elastic modulus of different regions before and after thermal cycling test; b) b schematic diagram of different regions after failures

组合的双陶瓷层涂层的寿命均比单一 500 μm YSZ (5Y) 热循环寿命长, 其中 4Y/1L (67 μm LZO) 双陶瓷层涂层的寿命比 500 μm 厚 YSZ (5Y) 涂层增加了 1 倍多。传统 5Y 的寿命大约是, 在 1300 $^{\circ}\text{C}$ /940 $^{\circ}\text{C}$ 的表面/背面温度梯度下热循环 91 个周期 (一个热循环定义为: 样品表面被加热到预定温度 1300 \pm 30 $^{\circ}\text{C}$ (约 50 s), 保持约 250 s, 再经 120 s 冷却至室温)。由此可见, 两个陶瓷层的厚度比影响 DCL-TBCs 的弹性模量、热循环寿命, 因此可以通过调整厚度比, 来提升涂层的抗烧蚀性能。

2.3 改善涂层抗 CMAS 腐蚀性

根据 CMAS 的腐蚀机理, 可以采用以下三种方法提高抗腐蚀性:

1) 改变涂层化学成分, 向 YSZ 中添加 Al、Ti、Si 等元素。Wei 等人^[41]发现, 在 CMAS 侵入到涂层内部之前, 通过 $\text{Ba}_2\text{REAlO}_5$ (RE=Yb、Er、Dy) 能使 CMAS 快速结晶。Guo 等人^[42]通过实验证明, Ba^{2+} 能够加速 CMAS 结晶形成钡长石。上述方法的实现均基于以下原理: Al 元素诱发熔融的 CMAS 提前结晶, Ti 元素充当结晶形核位点, Al 和 Ti 与 CMAS 反应形成尖晶石和钙长石结构的约束层, 来抑制 CMAS 的继续渗入, Si 元素则能降低涂层表面的润湿性。

2) 改变涂层结构。Rai 等^[43]提出了将 TBCs 垂直形态的柱状晶结构改为“Z”字形结构, 该结构使 CMAS 渗入更加困难, 并增加了 CMAS 浸入时与 YSZ 柱状晶的接触面积和时间。Wanhill 等^[44]通过实验还证明了该“Z”字形结构能在热流方向上提供更多界面, 以此来降低热障涂层的热导率。另外在梯度涂层结构系统中, 采用譬如“YSZ 内层+ $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 外层”等 YSZ 加稀土锆酸盐烧绿石外层的双层隔热层结构, 也能有效提升 TBCs 的抗 CMAS 腐蚀性能^[20]。因为相较其他结构而言, 烧绿石结构的外层可以减少 CMAS 的渗入。

3) 表面处理。为防止气态或熔融态腐蚀物渗入涂层内部, 可以对 YSZ 表面预制一层难与、甚至不与 CMAS 反应的致密保护层。有学者研究过制备致密 Al_2O_3 或 PdO 以及 7YSZ+Pt 作为密封防腐涂层, 以抑制 CMAS 的浸入, 但前二者与 YSZ 的力学性能不匹配, 不能承受长时间的热循环; 而后者因复杂的制备工艺和高昂的成本, 使其无法广泛应用在工程实际中, 所以上述方法意义不大。因此可采用近年来发展迅速的金属与半导体表面激光微加工技术^[45-47], 对 TBCs 表面进行熔融处理, 消除涂层表面的孔隙和裂纹等, 提高涂层表面的致密度, 以此来提高涂层的抗 CMAS 腐蚀性。

2.4 提高抗盐雾腐蚀性能

制备纳米 ZrO_2 热障涂层, 因其相较于传统尺度

具有表面效应、量子效应、小尺寸效应等优势, 在一定条件下会明显提高材料力学、电学和热学等性能^[48]。彭瑾^[49]用基材为 GH4169 高温合金, 粘结层为粒度 30~74 μm 的 CoNiCrAlY 合金粉末, 陶瓷面层为粒度 30~64 μm 的纳米 ZrO_2 的热障涂层, 在 JST-120 盐雾试验箱中于 (1~2) $\text{mL}/80\text{ cm}^2\cdot\text{h}$ $\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 下进行 48 h 连续喷雾的试验 (温度 35 $^{\circ}\text{C}$, 盐雾沉降率 5%)。结果表明, 试验前后显微组织、相结构、结合强度、剪切强度均无明显变化, 证明了使用纳米 ZrO_2 热障涂层来提高耐盐雾腐蚀能力是一种可行性方法。

2.5 热膨胀失配控制

热障涂层各层材料的热膨胀系数不同, 且主要受晶格结构和晶格能影响^[50], 根据 Born-Lande 方程, 晶格能 (U) 可以表示为:

$$U = \frac{N_0 A Z^+ Z^- e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (1)$$

式中, N_0 、 A 、 Z 、 r_0 、 e 和 n 分别表示阿伏伽德罗常数、马德龙常数、离子电荷、离子间距、电荷价态、伯恩因子。可通过开发新材料以及改变结构设计两种方法来改善热膨胀失配。

CeO_2 稳定的氧化锆陶瓷材料的热膨胀系数一般比 YSZ 大^[51]。王进双等^[50]通过研究 ZrO_2 - CeO_2 - TiO_2 体系发现, 随 TiO_2 掺入量的增加, 热膨胀系数呈下降趋势, 当 TiO_2 掺入量达到 15 mol% 时, $(\text{Ce}_{0.15}\text{Ti}_{0.15})\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ 的热膨胀系数会小于 YSZ。

多层复合梯度结构的热障涂层, 能有效降低热应力及优化热应力分布, 以此来让各层材料间配合更加协调。黄孝庆等^[52]通过建立理论模型, 用有限元的方法分析了梯度涂层分布指数 n 对涂层热应力大小及分布的影响, 梯度涂层内各位置的成分用幂函数表示为:

$$\begin{cases} \psi_{\text{ZrO}_2} = \left(\frac{z}{t_{\text{FGM}}} \right)^n \\ \psi_{\text{NiCrAlY}} = 1 - \psi_{\text{ZrO}_2} \end{cases} \quad (2)$$

式中, z 表示从梯度涂层与基体的界面到某一成分层的垂直距离; t_{FGM} 代表梯度涂层的厚度; ψ 代表体积分数; n 为梯度组成的成分分布指数。 $n < 1$ 时, 材料性能在基体与粘结层界面附近不匹配, 应力变化剧烈; $n > 1$ 时, 随 n 值的增大, 顶部自由表面的成分改变越剧烈, 材料不匹配程度越高; $n = 1$ 时, 涂层整体应力水平较低, 且分布连续平缓, 整体性能最优。

3 未来发展方向

所谓一代材料, 一代发动机, 工信部原材料工业司在《重点新材料首批次应用示范指导目录 (2017 年版)》中明确要求^[53], 高隔热涂层材料 YSZ 复相陶瓷材料要满足: 熔点 $> 2000\text{ K}$, 1200 $^{\circ}\text{C}$ (100 h) 无

相变, 热导率 $<1.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。因此, 未来热障涂层的发展可以从改善制备工艺和寻找新型陶瓷层材料方面着手。

3.1 制备工艺的改善

3.1.1 等离子物理气相沉积

等离子物理气相沉积 (PS-PVD) 是 20 世纪末在低压等离子喷涂 (LPPS) 基础上, 发展起来的一种新型涂层制备技术。它结合了等离子喷涂和 EB-PVD 两种技术的优点, 其等离子射流能在复杂工件表面的非视线位置快速沉积, 制备出隔热和抗热震性能优异的柱状热障涂层, 具有良好的绕镀性^[54]。但沉积单元类型受喷距影响较大, 而沉积单元类型决定了涂层的微观结构。

邓子谦等^[55]用 PS-PVD 喷涂团聚的 7YSZ 粉末在 5 种喷距下制备了热障涂层, 通过发射光谱 (OES) 研究了射流中 7YSZ 粉末气相浓度随喷距的变化。发现: 喷距 350 mm 处, 高浓度气相和少量固液相混合沉积形成的致密结构 YSZ, 以 t 相和 m 相为主; 650~1250 mm 范围内, 形成以气相沉积 (t 相) 为主的典型柱状结构; 1800 mm 处, 气相粒子过冷, 团聚堆积形成致密柱状结构, 也以 t 相为主。其他大量研究^[56-58]也表明, 当喷距较短, 液相为主要沉积单元时, 得到层状结构涂层; 喷距增加, 固-液-气相共沉积时, 得到层状复合结构涂层; 当气相为主要沉积单元时, 得到柱状结构涂层。因此可以通过制备工艺的调控, 来得到不同微观结构的热障涂层。

3.1.2 纳米热喷涂

纳米粉体材料表现出的潜在优异性能, 使人们把目光转向纳米材料与纳米技术。

STRUTT 等^[59]发明了一项纳米粉体再造粒的方法。通过球磨混粉、喷雾干燥团聚、高温烧结致密化等手段^[60], 将纳米粉体重新团聚成具有一定质量和体积, 并能使用在传统喷枪上的微米级造粒料, 解决了热喷涂过程中由于纳米粉体尺寸小, 质量轻容易被气流吹散, 导致送粉困难的问题。因此, 纳米粉体再造粒技术成为关键。

梁波等^[61]采用纳米粉体造粒料和等离子喷涂技术制备出涂层导热系数为 $0.63\sim 0.80 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的氧化锆热障涂层, 明显小于文献^[62]报道的数值 ($0.8\sim 1.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。表明利用纳米粉体造粒料喷涂可以获得较小导热系数的涂层, 从而有望改善涂层的隔热性能。

相较于传统结构 YSZ 而言, 纳米结构 YSZ 热障涂层的抗热震性能、耐磨抗腐蚀性、韧性以及可加工性更为优异。但是, 在 1200°C 条件下无法长时间服役且无相变。涂层的导热系数受多种条件的影响, 在 1200°C 下, 作为导热主要载体之一的声子, 受涂层显微结构的影响较大。涂层导热系数可由以下公式表示^[63-64]:

$$\kappa = \frac{\kappa_i}{1 + 8Nr^3/9} \quad (3)$$

式中, κ 表示存在裂纹时的导热系数, κ_i 表示本征导热系数, N 为裂纹密度, r 为简化为圆盘状时裂纹半径。可见, 垂直热流方向微裂纹密度与尺寸越大, 导热系数越低。而涂层内分布的孔径约几微米的气孔对声子有很强的散射效应, 能够进一步降低导热系数。晶粒大小与晶界厚度同样影响导热系数, 其关系式如下^[65]:

$$l \propto \frac{R_0}{Tl_{gb}} \quad (4)$$

式中, l 为声子平均自由程, R_0 为晶粒的平均尺寸, T 为温度, l_{gb} 为晶界厚度。声子的平均自由程和晶粒的平均尺寸 R_0 成正比, 与晶界厚度 l_{gb} 成反比, 随温度的增加而降低, 当增大到晶粒大小时为止, 为一常数。

由此可见, 作为新型表面工程技术, 纳米热喷涂技术为制备新一代超高温热障涂层提供了技术支撑。

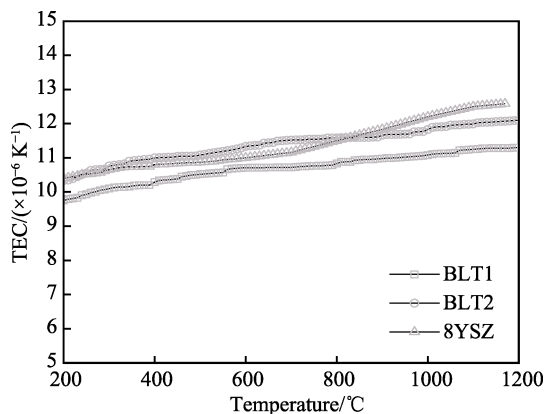
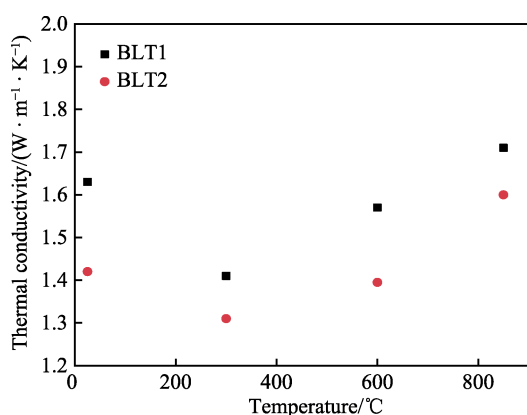
3.2 新型陶瓷层材料

3.2.1 钙钛矿结构钡盐和钽酸盐

ABO_3 型钙钛矿的结构为简立方晶格, 晶胞中 6 个面心位置 O 离子与体心位置 B 离子形成 BO_6 八面体^[66]。

N. VOURDAS 等^[67]用柠檬酸法制备了 LaAlO_3 , 并采用传统烧结和放电等离子烧结使材料致密化。结果表明, 在 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 下烧结的样品, 其热膨胀系数为 $(5.5\sim 6.5)\times 10^{-6}/\text{K}$, 热导率为 $2.2\sim 3.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。在 1000 、 1200 、 1300°C 测得弹性模量分别为 63.07、52.98、24.70 GPa, LA 的力学性能与 YSZ 非常相似。但通过微压痕测得的平均断裂韧性值为 $3.15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 低于 YSZ 的 $5.59 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。热处理温度从 1200°C 提高到 1500°C , 材料发生明显致密化, 密度从 $3.21 \text{ g}/\text{cm}^3$ 提高到 $5.81 \text{ g}/\text{cm}^3$, 表明材料热处理的最低温度应为 1400°C 。在相变温度下, LaAlO_3 从菱方结构 (R3c) 转变为理想的立方结构 (Pm3m)。实验证明了 LaAlO_3 作为新型热障涂层材料的可行性。

GUO 等^[68]研究了有 Ruddlesden-Popper 结构的 $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (BLT), 1500°C 下保持 110 h, 其相稳定, 表现出优异的抗烧蚀性, 退火 1 h 之后, 出现了平行于热压方向的 c 轴组织结构的 BLT2。a—b 平面方向的 BLT1 热膨胀系数为 $9.5\times 10^{-6}\sim 11.3\times 10^{-6}/\text{K}$, 而 BLT2 的热膨胀系数在 $10.4\times 10^{-6}\sim 12.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内, 与 8YSZ 相当。热物理性质的各向异性归因于在 BLT 晶体中插入了弱结合的 Ba-O 层。图 3^[68]比较了 BLT1、BLT2 和 8YSZ 的热膨胀系数。BLT1 和 BLT2 的热导率 (温度为 $25\sim 850^\circ\text{C}$) 分别在 $1.41\sim 1.71 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $1.31\sim 1.60 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比 8YSZ 低了近 20%, 如图 4^[68]所示。

图3 BLT的热膨胀系数^[68]Fig.3 Thermal expansion coefficients of BLT^[68]图4 BLT的热导率^[68]Fig.4 Thermal conductivities of BLT^[68]

RETa₃O₉ (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) 为缺陷钙钛矿型, 其晶体结构中钽原子与六个氧原子配位形成 TaO₆ 八面体, 和阳离子缺陷浓度等主要因素共同影响其热学性质。晶粒尺寸和孔隙率则影响其维氏硬度、断裂韧性等力学性质。陈琳等^[69]用高温固相法制备了缺陷钙钛矿型 RETa₃O₉ 块体陶瓷材料, 经研究发现, 此类稀土钽酸盐陶瓷具有高熔点 (≥2000 °C)、极低的热导 (~1.0 W/(m·K))、较高的热膨胀系数 (11.0×10⁻⁶/K)、良好的高温相稳定性和优异的力学性能。通过掺杂不等价离子引起的合金化效应, 可对其热导率、热膨胀系数、高温相稳定性等热力学性质进行有效调控, 从而作为 YSZ 的替代。

3.2.2 石榴石结构稀土铝酸盐

该类的一个典型代表就是钇铝石榴石, 化学式为 Y₃Al₅O₁₂ (YAG), 其晶体是人造化合物, 没有天然矿物, 属立方晶系, 氧四面体和氧八面体之间的空隙是十二面体, 中心由 Y³⁺ 离子占据^[70]。由于其具有熔点高 (1970 °C)、硬度高 (莫氏硬度 8~8.5)、蠕变速率低、热导率低 (~1.4 W/(m·K))、氧扩散系数低、化学稳定性高等优点, 是一种理想的高温热障涂层材料^[71-74]。但 YAG 单体陶瓷的断裂性能低 (~2 MPa·m^{1/2}), 需寻求提高断裂韧性的方法来满足要求。

此外石榴石结构的 Yb₃Al₅O₁₂ 因具有高熔点 (1970 °C)、较高的热膨胀系数以及良好的高温相稳定性, 也是一种理想的新型热障涂层材料。李剑生等^[75]采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 Gd³⁺/Ga³⁺ 双掺杂的石榴石型 Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO₁₂ 固溶体陶瓷材料 (x=0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5; YGAGO)。图 5^[75]为其热导率随温度变化的关系曲线, 可以看出在室温至 1000 °C 温度区间内, Gd³⁺/Ga³⁺ 共掺的 Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO₁₂ 陶瓷材料的热导率随温度的升高, 呈减小的趋势, 在 x=0.5 时达到最低值 (λ=1.67 W/(m·K), T=1273 K), 该值明显低于同温度下的 YSZ 陶瓷材料。

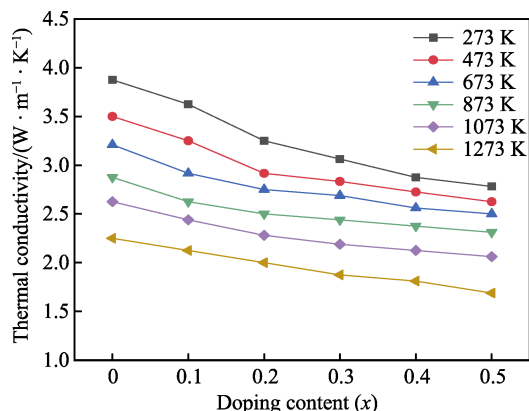
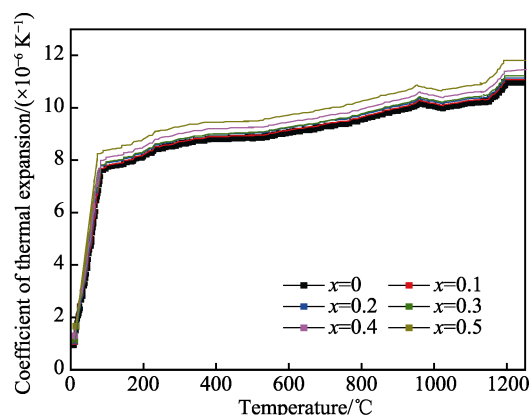
图5 不同温度下固溶体 Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO₁₂ (x=0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5) 陶瓷材料热导率随 Gd³⁺/Ga³⁺ 掺杂量的变化^[75]Fig.5 Thermal conductivity curves of Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO₁₂ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) ceramics as a function of Gd³⁺/Ga³⁺ contents^[75]

图 6^[75]显示了热膨胀系数随温度的变化。在室温至 1250 °C 区间内, Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO₁₂ 的热膨胀系数随温度的升高, 呈增加趋势, 在 x=0.5 时达到最大值 (α=11.71×10⁻⁶/K, T=1473 K)。

图6 不同温度下固溶体 Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO₁₂ (x=0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5) 陶瓷材料热膨胀系数随 Gd³⁺/Ga³⁺ 掺杂量的变化^[75]Fig.6 Coefficient of thermal expansion of Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO₁₂ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) ceramics as a function of Gd³⁺/Ga³⁺ contents^[75]

3.2.3 磁铅石结构稀土铝酸盐

磁铅石是立方相和六方相的混合结构, 其稀土铝酸盐晶体为二维板状结构, 化学式为 $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($\text{Ln}=\text{La}、\text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}、\text{Sm}、\text{Eu}、\text{Gd}$; $\text{M}=\text{Mg}、\text{Mn}、\text{Ni}、\text{Cu}、\text{Co}、\text{Fe}$)^[76]。 $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 因具有较低的热导率 ($1.7\sim 2.4\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 平均热膨胀系数约为 $10.6\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (1000°C), 而成为一大研究热点^[77]。在其晶体结构中, Ln^{3+} 可有效抑制氧离子的扩散, 具有良好的热稳定性, 尤其在 1100°C 以上时, 它比 YSZ 热导率更低、抗烧结性能更好^[78-84]。

吴红丹等^[77]采用反向化学共沉淀结合高温固相反应工艺, 制备了 $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 陶瓷粉体, 通过高温原位 XRD 分析得知, 磁铅石结构 $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 能使晶粒极易发育为片状, 并呈现各向异性的热膨胀行为。通过工艺控制, 在基底或粘结层表面生长出定向排列的片状纳米晶粒阵列涂层, 可使涂层与基底的热膨胀系数较好地匹配。

王明月等^[85]研究了 $\text{LaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ 的力学性能, 以 La_2O_3 、 MnO 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CoO 、 NiO 、 ZnO 为原料, 采用高温固相合成法, 在 $1100\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 下保温 5 h, 合成了单相 $\text{LaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($\text{M}=\text{Mn}、\text{Co}、\text{Ni}、\text{Zn}$) 粉体, 其抗折强度和断裂韧性如图 7^[85]所示。

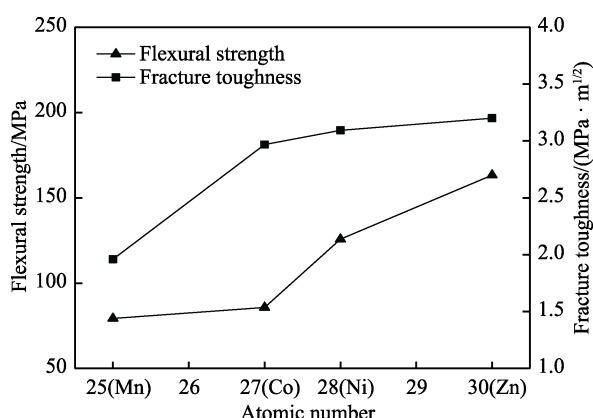


图 7 $\text{LaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ 陶瓷的抗折强度及断裂韧性^[85]

Fig.7 Flexural strength and fracture toughness of $\text{LaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ ceramics^[85]

由图可知, 随过渡金属原子质量增大, $\text{LaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ 抗折强度和断裂韧性依次递增。 $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 陶瓷的力学性能较差, 抗折强度和断裂韧性分别为 79.3 MPa 和 $1.96\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $\text{LaZnAl}_{11}\text{O}_{19}$ 的力学性能最好, 抗折强度为 163.3 MPa , 断裂韧性为 $3.2\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。由此表明, $\text{LaMAl}_{11}\text{O}_{19}$ 是一类具有优异力学性能的新型热障涂层材料。

3.2.4 独居石结构稀土磷酸盐

独居石结构稀土磷酸盐化学式为 LnPO_4 ($\text{Ln}=\text{La}\sim\text{Gd}$), 晶胞中 PO_4 四面体以链状相互交联, La^{3+} 与九个氧离子组成配位键^[86], 化学稳定性好, 熔点高 ($\sim 2000^{\circ}\text{C}$)^[87-89], 热膨胀系数为 $9.7\times 10^{-6}\sim 10.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

(1000°C)^[90-94], 1000°C 时热导率最低, 为 $1.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 硬度除 GdPO_4 为 6.7 GPa 外, 其余都在 $4.5\sim 5.5\text{ GPa}$ 之间^[95-96]。此外, 它还具有优异的抗 Na_2SO_4 和 V_2O_5 熔盐腐蚀性能。

LnPO_4 与常见氧化物有良好的化学相容性, 因此可以组成复合材料, $\text{LnPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为典型代表, 它在 1600°C 下拥有良好的高温相稳定性^[97], 两者的热膨胀系数相近 (Al_2O_3 为 $9\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 1000°C)^[90,98]。弹性模量、维氏硬度随 LnPO_4 含量的增加而降低, 断裂韧性、抗弯强度则先升高、后降低^[96]。优异的性能使其有望成为新型热障涂层材料。

4 结语

本文介绍了航空发动机热障涂层的主要失效机理, 并归纳了国内外改善热障涂层的方法。虽然我国在新一代超高温热障涂层方面的部分研究已达到国际先进水平, 但在热障涂层材料、工艺水平等方面仍需继续探索, 对热障涂层性能评估仍缺乏科学、合理的方法和标准。未来航空发动机热障涂层材料的研究主要可从以下几个方向进行:

- 1) 控制 TGO 的生长速率, 从而提高涂层的高温稳定性。
- 2) 提升涂层的抗烧结性能, 延长热循环寿命。
- 3) 延缓 CMAS 浸入时间, 减少孔隙裂纹来提高涂层的抗 CMAS 腐蚀性。
- 4) 制备纳米结构热障涂层来提高抗盐雾腐蚀性。
- 5) 改善研发喷涂、造粉工艺来提高制备的涂层性能。
- 6) 研究不同稀土掺杂比, 寻找新的热障涂层材料, 以突破 1200°C 的限制。

参考文献:

- [1] DAROLIA R. Thermal barrier coatings technology: Critical review, progress update, remaining challenges and prospects[J]. International materials reviews, 2013, 58(6): 315-348.
- [2] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬. 先进航空发动机热障涂层技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(Z2): 18-26.
- [3] GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin. Progress in thermal barrier coatings for advanced aeroengines[J]. Materials China, 2009, 28(Z2): 18-26.
- [4] HOU P Y. Segregation phenomena at thermally grown Al_2O_3 /alloy interfaces[J]. Annual review of materials research, 2008, 38(1): 275-298.
- [5] 范晋楷, 李晓泉, 张保森, 等. 热喷涂热障涂层的热生长氧化层的生长和演变[J]. 金属热处理, 2018, 43(2): 85-90.
- [6] FAN Jin-kai, LI Xiao-quan, ZHANG Bao-sen, et al. Growth and evolution of thermally grown oxides in thermal barrier coating produced by thermal spraying[J]. Heat

- treatment of metals, 2018, 43(2): 85-90.
- [5] 张勇. 1200 °C 烧结 EB-PVD YSZ 涂层微结构演变的 TEM 表征与分析[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2015.
ZHANG Yong. TEM characterization and analysis of microstructure evolution of EB-PVD YSZ coating sintered at 1200 °C[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2015.
 - [6] OHMORI A, LI Chang-jiu. Quantitative characterization of the structure of plasma-sprayed Al_2O_3 coating by using copper electroplating[J]. Thin solid films, 1991, 201(2): 241-252.
 - [7] ELDRIDGE J I, SPUCKLER C M, MARKHAM J R. Determination of scattering and absorption coefficients for plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings at elevated temperatures[J]. Journal of the American ceramic society, 2009, 92(10): 2276-2285.
 - [8] 李太江, 李勇, 李巍, 等. 热处理对热障涂层孔隙率及热导率的影响[J]. 材料保护, 2017, 50(9): 23-26.
LI Tai-jiang, LI Yong, LI Wei, et al. Effect of heat treatment on porosity and thermal conductivity of thermal barrier coatings[J]. Materials protection, 2017, 50(9): 23-26.
 - [9] CHOI S R, ZHU D M, MILLER R A. Effect of sintering on mechanical properties of plasma-sprayed zirconia-based thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(10): 2859-2867.
 - [10] KYAW S, JONES A, HYDE T. Predicting failure within TBC system: Finite element simulation of stress within TBC system as affected by sintering of APS TBC, geometry of substrate and creep of TGO[J]. Engineering failure analysis, 2013, 27: 150-164.
 - [11] LEVI C G, HUTCHINSON J W, VIDAL-SÉTIF M H, et al. Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits[J]. MRS bulletin, 2012, 37(10): 932-941.
 - [12] GLEDHILL A D, REDDY K M, DREXLER J M, et al. Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings[J]. Materials science and engineering: A, 2011, 528(24): 7214-7221.
 - [13] 杨姗洁, 彭徽, 郭洪波. 热障涂层在 CMAS 环境下的失效与防护[J]. 航空材料学报, 2018, 38(2): 43-51.
YANG Shan-jie, PENG Hui, GUO Hong-bo. Failure and protection of thermal barrier coating under CMAS attack[J]. Journal of aeronautical materials, 2018, 38(2): 43-51.
 - [14] KRAUSE A R, GARCES H F, DWIVEDI G, et al. Calcia-magnesia-alumino-silicate (CMAS)-induced degradation and failure of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. Acta materialia, 2016, 105: 355-366.
 - [15] 范佳锋, 张小锋, 周克崧, 等. 镀铝改性对 PS-PVD 7YSZ 热障涂层抗 CMAS 腐蚀影响机制[J]. 无机材料学报, 2019, 34(9): 938-946.
FAN Jia-feng, ZHANG Xiao-feng, ZHOU Ke-song, et al. Influence of Al-modification on CMAS corrosion resistance of PS-PVD 7YSZ thermal barrier coatings[J]. Journal of inorganic materials, 2019, 34(9): 938-946.
 - [16] 郭巍, 马壮, 刘玲, 等. 航空发动机用热障涂层的 CMAS 侵蚀及防护[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38(3): 159-175.
GUO Wei, MA Zhuang, LIU Ling, et al. CMAS corrosion and protection of thermal barrier coatings for aeroengine[J]. Advanced ceramics, 2017, 38(3): 159-175.
 - [17] 项民, 骆军华, 张琦. 盐雾腐蚀对热障涂层高温循环氧化性能的影响[J]. 航空学报, 2006, 27(1): 138-141.
XIANG Min, LUO Jun-hua, ZHANG Qi. Influence of salt spray corrosion on high-temperature cyclic oxidation behavior of thermal barrier coatings[J]. Acta aeronautica et astronautica sinica, 2006, 27(1): 138-141.
 - [18] 周红霞, 朱发岩. 热障涂层高温失效的研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(6): 34-36.
ZHOU Hong-xia, ZHU Fa-yan. The study of high-temperature abatement about thermal barrier coating[J]. Guangzhou chemical industry, 2014, 42(6): 34-36.
 - [19] 项民, 张琦, 骆军华. 常温酸性腐蚀对热障涂层性能的影响[J]. 装备环境工程, 2005, 2(5): 59-62.
XIANG Min, ZHANG Qi, LUO Jun-hua. Influence of acidic salt spray corrosion on performance of thermal barrier coatings[J]. Equipment environmental engineering, 2005, 2(5): 59-62.
 - [20] 董会. 等离子喷涂热障涂层的服役性能[M]. 北京: 中国石化出版社, 2018.
DONG Hui. Service performance of plasma sprayed thermal barrier coating[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2018.
 - [21] NAUMENKO D, KOCHUBEY V, NIEWOLAK L, et al. Modification of alumina scale formation on FeCrAlY alloys by minor additions of group IVa elements[J]. Journal of materials science, 2008, 43(13): 4550-4560.
 - [22] 周会会, 宋鹏, 廖红星, 等. 影响热障涂层失效因素的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2016, 30(7): 81-85.
ZHOU Hui-hui, SONG Peng, LIAO Hong-xing, et al. Review on the failure factors of thermal barrier coatings[J]. Materials review, 2016, 30(7): 81-85.
 - [23] 易统. TGO 热生长应力对热障涂层系统失效影响的数值模拟研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2018.
YI Tong. Numerical simulation of the effect of thermally grown stress in TGO on the failure of thermal barrier coatings system[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2018.
 - [24] BURTIN P, BRUNELLE J P, PIJOLAT M, et al. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data[J]. Applied catalysis, 1987, 34: 225-238.
 - [25] BURTIN P, BRUNELLE J P, PIJOLAT M, et al. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. II: Kinetic model and interpretation[J]. Applied catalysis, 1987, 34: 239-254.
 - [26] 韩玉君. 热喷涂热障涂层的界面化合物组成控制及其高温失效机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
HAN Yu-jun. Research on the controlling of the compound composition at the interface of thermal barrier coatings deposited by thermal spraying process and its failure mechanism of high temperature[D]. Tianjin: Tianjin University, 2013.
 - [27] IZUMI T, AARIKAWA H, KOJIMA Y. TGO growth on bond coat with and without Y addition[C]// Proceedings

- of the 5th Asian Thermal Spray Conference. Tsukuba: [s. n.], 2012.
- [28] 唐健江, 于方丽, 张海鸿, 等. 热障涂层的界面形貌对 TGO 层生长行为的作用机制[J]. 航空材料学报, 2019, 39(5): 113-119.
- TANG Jian-jiang, YU Fang-li, ZHANG Hai-hong, et al. Mechanism of interface morphology of YSZ thermal barrier coating on growth behavior of TGO layer[J]. Journal of aeronautical materials, 2019, 39(5): 113-119.
- [29] 熊天英, 刘志文, 李智超, 等. 超音速微粒轰击金属表面纳米化新技术[J]. 材料导报, 2003, 17(3): 69-71.
- XIONG Tian-ying, LIU Zhi-wen, LI Zhi-chao, et al. Supersonic fine particles bombarding: A novel surface nanocrystallization technology[J]. Materials review, 2003, 17(3): 69-71.
- [30] 纪朝辉, 王敏转, 冯日宝, 等. 超音速颗粒轰击处理对 MCrAlY 涂层氧化行为的影响[J]. 焊接学报, 2008, 29(11): 29-32.
- JI Zhao-hui, WANG Min-zhuan, FENG Ri-bao, et al. Effect of supersonic fine particles bombarding on oxidation behavior of MCrAlY coating[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(11): 29-32.
- [31] 张明华, 张林伟, 余玖明, 等. 真空预氧化对冷喷涂 NiCoCrAlY 涂层微观组织和循环氧化性能的影响[J]. 江西科学, 2017, 35(6): 908-912.
- ZHNAG Ming-hua, ZHNAG Lin-wei, YU Jiu-ming, et al. Effect of vacuum pre-oxidation of the microstructure and cyclic oxidation resistance of cold-sprayed NiCoCrAlY coating[J]. Jiangxi science, 2017, 35(6): 908-912.
- [32] 钟厉, 王昭银, 张华东. 冷喷涂沉积机理及其装备的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 15-22.
- ZHONG Li, WANG Zhao-yin, ZHANG Hua-dong. Research progress of precipitation mechanism and apparatus of cold spray[J]. Surface technology, 2015, 44(4): 15-22.
- [33] ALI I, GRUND T, LAMPKE T D, et al. TGO formatin and failure mode of TBC systems comprsing PVD-Al interlayers[C]// Proceedings of the international thermal spray conference. California: [s. n.], 2015.
- [34] 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 Jian-hai, GUO Ya-fei, et al. Problems of aircraft engine thermal barrier coating and its developing direction[J]. Surface technology, 2016, 45(1): 13-19.
- [35] 曹学强. 热障涂层材料[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- CAO Xue-qiang. Thermal barrier coating material[M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [36] LEHMANN H, PITZER D, PRACHT G, et al. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(8): 1338-1344.
- [37] SARUHAN B, FRANCOIS P, FRITSCHER K, et al. EB-PVD processing of pyrochlore-structured La₂Zr₂O₇-based TBCs[J]. Surface and coatings technology, 2004, 182(2-3): 175-183.
- [38] SARUHAN B, FRITSCHER K. La₂Zr₂O₇ based EB-PVD thermal barrier coatings[C]// TurboMat 2002. Bonn: [s. n.], 2002.
- [39] SIVAKUMAR S, SHANMUGAVELAYUTHAM G, YUG-ESWARAN S, et al. Influence of water vapour on structural and thermal conductivity of post-heat treated plasma sprayed LZ and YSZ coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 740: 212-221.
- [40] CHENG Bo, YANG Guan-jun, ZHANG Qiang, et al. Gradient thermal cyclic behaviour of La₂Zr₂O₇/YSZ DCL-TBCs with equivalent thermal insulation performance[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(4): 1888-1896.
- [41] WEI Liang-liang, GUO Lei, LI Ming-zhu, et al. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistant Ba₂REAlO₅ (RE = Yb, Er, Dy) ceramics for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(15): 4991-5000.
- [42] GUO Lei, LI Ming-zhu, YANG Chen-xi, et al. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistance property of BaLn₂Ti₃O₁₀ (Ln=La, Nd) for thermal barrier coating applications[J]. Ceramics international, 2017, 43(13): 10521-10527.
- [43] RAI A K, BHATTACHARYA R S, WOLFE D E, et al. CMAS-resistant thermal barrier coatings (TBC)[J]. International journal of applied ceramic technology, 2010, 7(5): 662-674.
- [44] WANHILL R J H, MOM A J A, HERSBACH H J C, et al. NLR experience with high velocity burner rig testing 1979-1989[J]. High temperature technology, 1989, 7(4): 202-211.
- [45] CHEN Feng, ZHANG Dong-shi, YANG Qing, et al. Bioinspired wetting surface via laser microfabrication[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 5(15): 6777-6792.
- [46] CHENG Jian, LIU Chang-sheng, SHANG Shuo, et al. A review of ultrafast laser materials micromachining[J]. Optics & laser technology, 2013, 46: 88-102.
- [47] LIPPERT T, DICKINSON J T. Chemical and spectroscopic aspects of polymer ablation: Special features and novel directions[J]. Chemical reviews, 2003, 103(2): 453-486.
- [48] LIMA R S, MARPLE B R. Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects[J]. Materials science and engineering: A, 2008, 485(1-2): 182-193.
- [49] 彭瑾. 等离子喷涂纳米 ZrO₂ 热障涂层的耐盐雾腐蚀性[J]. 热喷涂技术, 2012, 4(3): 19-22.
- PENG Jin. Salt spray corrosion resistance of nano ZrO₂ thermal barrier coatings fabricated by plasma spraying technology[J]. Thermal spray technology, 2012, 4(3): 19-22.
- [50] 王进双. 氧化锆热障涂层失效机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- WANG Jin-shuang. Failure mechanism of zirconia thermal barrier coating[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [51] XIE Xiao-yun, GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, et al. Lanthanum-titanium-aluminum oxide: A novel thermal barrier coating material for applications at 1300 °C[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(9): 1677-1683.

- [52] 黄孝庆, 黄护林. 热循环下梯度热障涂层热氧化物生长的应力分析[J]. 热加工工艺, 2012, 41(6): 88-92.
HUANG Xiao-qing, HUANG Hu-lin. Numerical analysis of thermal stress for gradient thermal barrier coatings experienced thermal oxidation growth under thermal cycle[J]. Hot working technology, 2012, 41(6): 88-92.
- [53] 中华人民共和国工业和信息化部. 重点新材料首批次应用示范指导目录(2017 年版)[EB/OL]. [2017-06-16]. <http://www.miit.gov.cn/n1146285/n1146352/n3054355/n3057569/n3057572/c5692854/content.html>.
Ministry of industry and information technology of people's republic of China. First batch application demonstration guide catalogue of key new materials (2017 version) [EB/OL]. [2017-06-16]. <http://www.miit.gov.cn/n1146285/n1146352/n3054355/n3057569/n3057572/c5692854/content.html>.
- [54] NIESSEN K, GINDRAT M. Plasma spray-PVD: A new thermal spray process to deposit out of the vapor phase[J]. Journal of thermal spray technology, 2011, 20(4): 736-743.
- [55] 邓子谦, 刘敏, 毛杰, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积的气相沉积机理[J]. 无机材料学报, 2017, 32(12): 1285-1291.
DENG Zi-qian, LIU Min, MAO Jie, et al. Deposition mechanism based on plasma spray-physical vapor deposition[J]. Journal of inorganic materials, 2017, 32(12): 1285-1291.
- [56] 刘梅军, 李广荣, 杨冠军, 等. 等离子-物理气相沉积(PS-PVD)热障涂层的结构调控与高隔热机理[J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2019, 41(6): 88-103.
LIU Mei-jun, LI Guang-rong, YANG Guan-jun, et al. Structural regulation and high thermal insulation mechanism of thermal barrier coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition(PS-PVD)[J]. Journal of Xiangtan University (natural science edition), 2019, 41(6): 88-103.
- [57] MAUER G, HOSPACH A, VABEN R. Process development and coating characteristics of plasma spray-PVD[J]. Surface and coatings technology, 2013, 220: 219-224.
- [58] HARDER B J, ZHU D. Plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD) of ceramics for protective coating[J]. Ceramic engineering and science proceedings, 2011, 32(3): 73-84.
- [59] STRUTT P R, KEAR B H, BOLAND R F. Nanostructured feeds for thermal spray systems, method of manufacture, and coatings formed therefrom: US, 6579573[P]. 2003-06-17.
- [60] 王铀. 热喷涂纳米涂层 20 年回顾与展望[J]. 表面技术, 2016, 45(9): 1-9.
WANG You. Review and prospects for 20-year development of thermal sprayed nanocoatings[J]. Surface technology, 2016, 45(9): 1-9.
- [61] 梁波, 蔡岸, 陈煌, 等. 纳米造粒料等离子喷涂氧化锆涂层的热物性研究[J]. 无机材料学报, 2010, 25(7): 695-699.
LIANG Bo, CAI An, CHEN Huang, et al. Thermophysical properties of air plasma sprayed zirconia coating deposited by reconstituted nanosize particles[J]. Journal of inorganic materials, 2010, 25(7): 695-699.
- [62] TOULOUKIAN Y, KIRBY R, TAYLOR R, et al. Thermo-physical properties of matter[M]. New York: [s. n.], 1970: 89.
- [63] HASSELMAN D P H, JOHNSON L F. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance[J]. Journal of composite materials, 1987, 21(6): 508-515.
- [64] BARABANENKOV Y N, IVANOV V V, IVANOV S N, et al. The scattering of non-equilibrium phonons in Al_2O_3 nanoceramics[J]. Physica B: Condensed matter, 2002, 316-317: 269-272.
- [65] DOLEKER K M, OZGURLUK Y, KARAOGLANLI A C. Isothermal oxidation and thermal cyclic behaviors of YSZ and double-layered YSZ/ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings (TBCs)[J]. Surface and coatings technology, 2018, 351: 78-88.
- [66] 温新竹, 彭玉颜, 刘明真. 钙钛矿结构 ZrBeO_3 稳定性的第一性原理研究[J]. 高压物理学报, 2020, 34(1): 28-36.
WEN Xin-zhu, PENG Yu-yan, LIU Ming-zhen. First-principles study on structural stability of perovskite ZrBeO_3 [J]. Chinese journal of high pressure physics, 2020, 34(1): 28-36.
- [67] VOORDAS N, MARATHONITI E, PANDIS P K, et al. Evaluation of LaAlO_3 as top coat material for thermal barrier coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(8): 1582-1592.
- [68] GUO Lei, GUO Hong-bo, MA Guo-hui, et al. Ruddlesden-popper structured $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, a highly anisotropic material for thermal barrier coatings[J]. Ceramics international, 2012, 38(5): 4345-4352.
- [69] 陈琳, 冯晶. 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 和 RETa_3O_9 陶瓷热力学性质研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40(6): 367-397.
CHEN Lin, FENG Jing. Research progress of thermo-mechanical properties of rare earth tantalates RE_3TaO_7 and RETa_3O_9 ceramics[J]. Advanced ceramics, 2019, 40(6): 367-397.
- [70] 李粉玉, 王晓萍, 戎子梅, 等. 钇钽石榴石晶体的生长[J]. 人工晶体, 1989, 18(1): 25-29.
LI Fen-yu, WANG Xiao-ping, RONG Zi-mei, et al. Growth of yttrium-erbium-aluminum garnet[J]. Journal of synthetic crystals, 1989, 18(1): 25-29.
- [71] 单柏荣, 马青松, 曾宽宏. C/YAG 复合材料的抗烧蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(10): 27-31.
SHAN Bo-rong, MA Qing-song, ZENG Kuan-hong. Anti-ablation properties of C/YAG composite[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(10): 27-31.
- [72] WYNNE R, DANEU J L, FAN T Y. Thermal coefficients of the expansion and refractive index in YAG[J]. Applied optics, 1999, 38(15): 3282-3284.
- [73] PARTHASARATHY T A, MAH T I, KELLER K. Creep mechanism of polycrystalline yttrium aluminum garnet[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(7): 1756-1759.
- [74] MEZEIX L, GREEN D J. Comparison of the mechanical properties of single crystal and polycrystalline yttrium alu-

- minum garnet[J]. International journal of applied ceramic technology, 2006, 3(2): 166-176.
- [75] 李剑生, 刘艳丽. Gd^{3+}/Ga^{3+} 共掺杂石榴石型 $Yb_3Al_5O_{12}$ 材料的制备及热物理性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(3): 802-806.
- LI Jian-sheng, LIU Yan-li. Preparation and thermo-physical properties of Gd^{3+}/Ga^{3+} co-doped garnet-type $Yb_3Al_5O_{12}$ [J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(3): 802-806.
- [76] 黄亮亮, 孟惠民, 陈龙. 磁铅石结构六铝酸盐热障涂层的研究现状[J]. 材料工程, 2013, 41(12): 92-99.
- HUANG Liang-liang, MENG Hui-min, CHEN Long. Research status of hexaaluminate thermal barrier coatings with magnetoplumbite structure[J]. Journal of materials engineering, 2013, 41(12): 92-99.
- [77] 吴红丹, 张锦化, 周志辉, 等. 磁铅石结构 $NdMgAl_{11}O_{19}$ 粉体的合成与晶格热膨胀[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(7): 930-934.
- WU Hong-dan, ZHANG Jin-hua, ZHOU Zhi-hui, et al. Synthesis and lattice thermal expansion of magnetoplumbite structured neodymium magnesium hexaaluminate[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(7): 930-934.
- [78] 齐峰, 樊自拴, 孙冬柏, 等. 新型热障涂层材料镁基六铝酸钬喷涂粉末的制备[J]. 材料工程, 2006, 34(7): 14-18.
- QI Feng, FAN Zi-shuan, SUN Dong-bai, et al. Preparation of $LaMgAl_{11}O_{19}$ spray powder—a new thermal barrier coatings material[J]. Journal of materials engineering, 2006, 34(7): 14-18.
- [79] LIU B, WANG J Y, LI F Z, et al. Theoretical elastic stiffness, structural stability and thermal conductivity of $La_2T_2O_7$ ($T = Ge, Ti, Sn, Zr, Hf$) pyrochlore[J]. Acta materialia, 2010, 58(13): 4369-4377.
- [80] XIE X Y, GUO H B, GONG S K. Mechanical properties of $LaTi_2Al_9O_{19}$ and thermal cycling behaviors of plasma-sprayed $LaTi_2Al_9O_{19}/YSZ$ thermal barrier coatings[J]. Journal of thermal spray technology, 2010, 19(6): 1179-1185.
- [81] GUPTA M, CURRY N, NYLÉN P, et al. Design of next generation thermal barrier coatings—Experiments and modelling[J]. Surface and coatings technology, 2013, 220: 20-26.
- [82] HUANG Liang-liang, MENG Hui-min, LIANG Li-kang, et al. Effects of heat treatment on the corrosion resistance of carbon steel coated with $LaMgAl_{11}O_{19}$ thermal barrier coatings[J]. International journal of minerals, metallurgy, and materials, 2015, 22(10): 1050-1059.
- [83] LU Hao-ran, WANG Chang-an, ZHANG Chen-guang, et al. Thermo-physical properties of rare-earth hexaaluminates $LnMgAl_{11}O_{19}$ ($Ln: La, Pr, Nd, Sm, Eu$ and Gd) magnetoplumbite for advanced thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(4): 1297-1306.
- [84] CUI Jiao-jie, OUYANG Jia-hu, LIU Zhan-guo. Hot corrosion behavior of $LaMgAl_{11}O_{19}$ ceramic coated with molten CMAS deposits at temperature of 1250 °C in air[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 685: 316-321.
- [85] 王明月, 白钰航, 房明浩, 等. $LaMAl_{11}O_{19}$ ($M=Mn, Co, Ni, Zn$)陶瓷材料的制备及力学性能研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(6): 1402-1407.
- WANG Ming-yue, BAI Yu-hang, FANG Ming-hao, et al. Preparation and mechanical properties of $LaMAl_{11}O_{19}$ ($M=Mn, Co, Ni, Zn$) ceramics[J]. Journal of synthetic crystals, 2014, 43(6): 1402-1407.
- [86] MULLICA D F, GROSSIE D A, BOATNER L A. Structural refinements of praseodymium and neodymium orthophosphate[J]. Journal of solid state chemistry, 1985, 58(1): 71-77.
- [87] HIKICHI Y, NOMURA T. Melting temperatures of monazite and xenotime[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70(10): 252.
- [88] BONDAR I A, DOMANSKII A I, MEZENTSEVA L P, et al. A physical chemical study of lanthanide orthophosphates[J]. Russian journal of inorganic chemistry(english translation), 1976, 21: 1126-1128.
- [89] SALES B C, WHITE C W, BOATNER L A. A comparison of the corrosion characteristics of synthetic monazite and borosilicate glass containing simulated nuclear defense waste[J]. Nuclear and chemical waste management, 1983, 4(4): 281-289.
- [90] HIKICHI Y, OTA T, HATTORI T. Thermal, mechanical and chemical properties of sintered monazite-(La, Ce, Nd or Sm)[J]. Mineralogical journal, 1997, 19(3): 123-130.
- [91] MORGAN P E D, MARSHALL D B. Ceramic composites of monazite and alumina[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(6): 1553-1563.
- [92] PERRIÈRE L, BREGIROUX D, NAITALI B, et al. Microstructural dependence of the thermal and mechanical properties of monazite $LnPO_4$ ($Ln = La$ to Gd)[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(10): 3207-3213.
- [93] BAKKER K, HEIN H, KONINGS R J M, et al. Thermophysical property measurements and ion-implantation studies on $CePO_4$ [J]. Journal of nuclear materials, 1998, 252(3): 228-234.
- [94] JARDIN R, PAVEL C C, RAISON P E, et al. The high-temperature behaviour of $PuPO_4$ monazite and some other related compounds[J]. Journal of nuclear materials, 2008, 378(2): 167-171.
- [95] DU Ai-bing, WAN Chun-lei, QU Zhi-xue, et al. Thermal conductivity of monazite-type $REPO_4$ ($RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd$)[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(11): 2687-2692.
- [96] 杜爱兵. 独居石结构稀土磷酸盐及其复合材料的导热与力学性能[D]. 北京: 清华大学, 2009.
- DU Ai-bing. Thermal transport and mechanical properties of the monazite-type rare earth phosphate and their composites[D]. Beijing: Tsinghua University, 2009.
- [97] MARSHALL D B, MORGAN P E D, HOUSLEY R M, et al. High-temperature stability of the Al_2O_3 - $LaPO_4$ system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(4): 951-956.
- [98] DAVIS J B, MARSHALL D B, HOUSLEY R M, et al. Machinable ceramics containing rare-earth phosphates[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(8): 2169-2175.