

用于热障涂层的钆酸钆材料研究进展

赵泓旭^{1,2}, 邓春明², 付朗^{2,3}, 邓子谦², 陈小龙¹

(1.暨南大学 先进耐磨蚀及功能材料研究院, 广州 510632; 2.广东省科学院新材料研究所
现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650;
3.华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 为了满足新型航空发动机的性能要求, 需要开发出能在超高温条件下服役的热障涂层材料。近年来已有多种陶瓷材料被证实在热障涂层领域具有发展前景, 在这之中, 稀土钆酸盐材料有着高温下热导率较低与稳定性良好的特点, 其中又以钆酸钆材料的热导率最低, 热膨胀系数最高。概述了钆酸钆材料的结构特点, 对其在高温下发生的有序无序转变进行了介绍, 总结了原因及变化规律。简要分析了与其他材料相比, 钆酸钆材料具有良好热性能的原因; 归纳了粉末制备过程中常用的两种方法: 固相法与液相法, 在此基础上, 总结了近年来不同制备方法与粉末团聚过程中工艺与参数的研究现状; 最后, 提出了钆酸钆材料在实际应用到热障涂层时存在的缺陷: 断裂韧性与热膨胀系数较低, 这就导致了单层钆酸钆涂层成形难度大, 热循环寿命低。针对这一问题, 重点综述了国内外对钆酸钆材料及热障涂层的改性方法, 主要有掺杂改性、材料复合、涂层结构设计以及涂层制备技术, 同时展望了新型热障涂层材料结合先进制备技术的发展趋势。

关键词: 热障涂层; 钆酸钆; 粉末制造; 材料改性; 涂层结构; 等离子喷涂-物理气相沉积

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0116-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.011

Research Progress on Gadolinium Zirconate Materials for Thermal Barrier Coatings

ZHAO Hong-xu^{1,2}, DENG Chun-ming², FU Lang^{2,3}, DENG Zi-qian², CHEN Xiao-long¹

(1. Institute of Advanced Wear & Corrosion Resistant and Functional Materials, Jinan University, Guangzhou 510632, China;
2. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Key Laboratory of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

收稿日期: 2021-01-14; 修订日期: 2021-04-02

Received: 2021-01-14; Revised: 2021-04-02

基金项目: 广东省特支计划 (2020A1515010948); 广东省重点领域研发项目 (2019B010936001); 广州市科技计划 (202007020008); 广东省科学院项目 (2020GDASYL-20200104028)

Fund: Special Support Project of Guangdong Province (2020A1515010948); Projects of Key-Area Research and Development Programs of Guangdong Province (2019B010936001); Science and Technology Project of Guangzhou (202007020008); Project of Guangdong Academy of Sciences (2020GDASYL-20200104028)

作者简介: 赵泓旭 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高温防护涂层。

Biography: ZHAO Hong-xu (1997—), Male, Postgraduate, Research focus: high temperature protection coating.

通讯作者: 邓春明 (1976—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为高温防护涂层。

Corresponding author: DENG Chun-ming (1976—), Male, Doctor, Professorate senior engineer, Research focus: high temperature protection coating.

引文格式: 赵泓旭, 邓春明, 付朗, 等. 用于热障涂层的钆酸钆材料研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 116-128.

ZHAO Hong-xu, DENG Chun-ming, FU Lang, et al. Research Progress on Gadolinium Zirconate Materials for Thermal Barrier Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 116-128.

ABSTRACT: In order to meet the performance requirements of new aero-engines, it is necessary to develop thermal barrier coating materials that can be used under ultra-high temperature conditions. In recent years, there are many ceramic materials that have been proved to be promising in the field of thermal barrier coatings. Among these materials, the rare earth zirconate has the characteristics of low thermal conductivity and good stability at high temperature, while the zirconate gadolinium has the lowest thermal conductivity and the highest thermal expansion coefficient. The structural characteristics of zirconate gadolinium materials were overviewed. The order-disorder transition at high temperature was introduced and the reasons and change rules were summarized. The reasons why the zirconate gadolinium had good thermal properties compared with other materials were also briefly analyzed. Two methods commonly used in powder preparation process which named solid phase method and liquid phase method were summarized. On this basis, the research status of different preparation methods and the process both parameters of powder agglomeration in recent years were concluded. Finally, the defects of zirconate gadolinium in the application of thermal barrier coatings were put forward, such as the lower fracture toughness and thermal expansion coefficient, leading to the difficulty in forming single-layer zirconate gadolinium coatings and the lower thermal cycle life. In order to solve this problem, the modification methods of zirconate gadolinium and thermal barrier coatings at home and abroad were reviewed, including the doping modification, the material composite, the coating structure design and the coating preparation technology. At the same time, the development trend of new thermal barrier coatings materials combined with the advanced preparation technology was prospected.

KEY WORDS: thermal barrier coatings; gadolinium zirconate; powder manufacture; material modification; coating structure; plasma spray-physical vapor deposition

先进的航空发动机技术是体现一个国家科技水平、工业基础以及综合国力的重要标志之一。为了提高航空发动机的性能,就要对涡轮进口燃气温度提出更高要求。通常来讲,推重比为 10 的一级涡轮前进口温度为 1950 K 左右,推重比为 12~15 的一级涡轮前进口温度则为 2100 K 以上,而当推重比提高至 15~20 时,进口温度将达到 2350 K 以上^[1]。因此,在发展具有更高推重比、更高热效率的航空发动机这一过程中,越来越高的涡轮进口温度成为了研究人员必须解决的一个问题。

目前,一些关键的发动机热端部件,如涡轮叶片(包括导向叶片、工作叶片),常用的基体材料镍基高温合金工作温度大约在 1100 °C 左右^[2],远远低于先进航空发动机的涡轮进口温度。因此,为了提高发动机涡轮叶片的服役温度,可以采用以下 3 种方法:一是发展更耐高温的基体材料;二是通过气膜冷却技术降低基体表面温度;三是在基体表面制备低热导率的热障涂层^[3],这 3 类技术也被称为先进航空发动机涡轮叶片 3 大关键技术。

对于热障涂层来说,其优异的隔热性能主要取决于表面陶瓷层材料。传统的(6%~8%)Y₂O₃-ZrO₂(质量分数)(YSZ)热障涂层陶瓷层材料由于只适合在 1200 °C 以下长期使用,而在更高的工作温度下,就有可能出现相变失效、烧结严重等问题^[4],因此需要开发具有更高使用温度、更低热导率、与基体热膨胀系数相匹配以及高温条件下相稳定性良好的热障涂层陶瓷层材料。

1 新型热障涂层陶瓷层材料

热障涂层材料,尤其是陶瓷层材料需要满足以下几点性能要求^[5]:高熔点、低热导率、与基体匹配的热膨胀系数、较高的断裂韧性、高应变容限、高温下无相变、良好的耐腐蚀性能以及较低的烧结率。目前,仍没有一种单一体系的陶瓷材料能完美满足上述所有要求,随着先进航空发动机技术的发展,开发新一代热障涂层材料的需求越来越迫切,下面介绍了近年来已被证实具有广阔应用前景的几种陶瓷层材料体系。

1.1 稀土锆酸盐

稀土锆酸盐(Ln₂Zr₂O₇, Ln 为稀土元素)按晶体结构分类有烧绿石和缺陷萤石 2 种结构,在 1200 °C 以上的高温条件下表现出良好的稳定性与较低的热导率,是一种颇具应用潜力的热障涂层材料。

具有烧绿石结构的稀土锆酸盐典型代表有 La₂Zr₂O₇(LZ)和 Gd₂Zr₂O₇(GZO),它们在至少 1500 °C 的高温下仍然保持相稳定^[6],且具有较低的热导率与烧结速率。具有缺陷萤石结构的稀土锆酸盐典型代表如 Dy₂Zr₂O₇也是一种很有应用前景的 TBC 材料,与 YSZ 相比具有更低的热导率与更高的热膨胀系数。

1.2 稀土六铝酸盐

稀土六铝酸盐具有低热导率、合适的热膨胀系数等特点,尤其在 1100 °C 以上时,与 YSZ 相比不仅热导率更低,抗烧结性能也更好^[7],是一类新兴的热障

涂层材料。其中研究最多的是具有磁铅石结构的层状镁基六铝酸镧 ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, 简称 LMA), 它具有与氧化铝相似的热膨胀行为, 因此能与热生长氧化层 (TGO) 产生良好匹配。另一方面, LMA 的层状结构使其具有较低的热导率及弹性模量^[8], 同时还有着较长的热循环寿命。

1.3 稀土元素掺杂氧化锆

稀土氧化物 R_2O_3 掺杂氧化锆会引入缺陷, 使材料的热导率降低。根据声子散射模型分析热导率变化规律的结果表明^[9], 随着掺杂离子半径由 Sc 至 La 逐渐增大, 材料热导率的减小趋势几乎呈线性。这是因为随着掺杂离子的半径与主体晶体结构的阳离子半径相差越大, 声子散射效果会越强, 最终导致了热导率的降低。另外, 掺杂 R_2O_3 还可以提高涂层的抗烧结能力, 随着掺杂离子半径由 Er 至 La 逐渐增大, 涂层的抗烧结性能越来越好。这是因为掺杂离子的半径与主体晶体结构的阳离子半径相差越大, 离子扩散系数越低, 与对热导率的影响作用类似^[10]。

1.4 钙钛矿

ABO_3 型钙钛矿结构中 A 位和 B 位的离子半径即使发生较大变化, 也不会影响其晶体结构。因此, 可以在保证钙钛矿基本结构不变的情况下广泛地引入各种金属离子, 其中某些材料在热障涂层领域就有着潜在的应用价值。

钙钛矿结构的陶瓷材料熔点较高, 且具有合适的热导率与热膨胀系数, 如 SrZrO_3 陶瓷材料的熔点能达到 $2800\text{ }^\circ\text{C}$, 热导率为 $2.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 热膨胀系数为 $10.9\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 是一类合格的热障涂层材料^[6,11]。但是, 许多钙钛矿结构的陶瓷材料均会在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右发生明显相变^[12], 对于这一情况, 可采用氧化物掺杂等方法来改善 ABO_3 陶瓷材料的高温稳定性。

1.5 其他材料

稀土铈酸盐是一种新兴的热障涂层体系, 由于 CeO_2 的熔点比 ZrO_2 低得多, 因此铈酸盐的热膨胀系数大多都高于相应的锆酸盐, 而且在铈酸盐的晶体结构存在着大量的氧空位, 这有利于声子的散射, 获得较低的热导性能^[13]。Ce 完全取代锆酸镧中的 Zr 元素形成的缺陷萤石结构 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (LC) 就是一种典型的稀土铈酸盐热障涂层材料^[14], 具有低热导率和接近于粘结层的热膨胀系数的优点, 在热循环测试中, LC 的热循环寿命与传统 YSZ 涂层相当, 且过程中不发生相变。

稀土钽酸盐作为热障涂层材料有 3 个方面的优点: 具有比 YSZ 更高的断裂韧性, 较低的热导率以及较高的相稳定性。研究表明^[15-16], 稀土钽酸盐 YTao_4 在 $1430\text{ }^\circ\text{C}$ 时由单斜相转变为四方相, 比 YSZ 的转变温度高 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 。另外, 通过使用其他稀土元

素或 Nb 替代 YTao_4 中的 Y 元素, 可以进一步降低稀土钽酸盐的热导率。

莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) 是一种重要的陶瓷材料, 作为热障涂层使用时, 具有较低的热导率, 较高的热稳定性, 氧透过率低, 耐腐蚀以及抗蠕变性能良好等特点^[17]。当基体材料为 SiC 时, 莫来石有着较匹配的热膨胀系数。在工作温度较低且涂层两侧温差较大时, 莫来石表现出了比 YSZ 更优异的性能。

2 锆酸钪材料

锆酸钪 ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) 是稀土锆酸盐的一种, 在热障涂层、核废料固化基材、固体氧化物电池电解质等领域均有应用。2004 年, Vassen 等^[6]首次报道了稀土锆酸盐在热障涂层中的应用, 在这之后人们发现, 热导率低于 YSZ 的众多陶瓷材料中, 稀土锆酸盐有着最低的热导率^[18], 而在 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型稀土锆酸盐中, 锆酸钪又有着最低的热导率与最高的热膨胀系数。由于其优异的隔热性能及高温稳定性, 近年来关于锆酸钪在热障涂层领域的研究报道接连不断, 在人们对新型热障涂层强烈需求的推动下, 锆酸钪材料的研究方兴未艾。

2.1 锆酸钪材料结构

锆酸钪的晶体结构与烧绿石相同, 因此也被称为烧绿石型化合物, 其在高温下会发生相变, 转变为缺陷萤石结构, 二者的相变温度为 $1530\text{ }^\circ\text{C}$, 远高于 YSZ 的相变温度 (约 $1200\text{ }^\circ\text{C}$)。文献^[19]中对烧绿石与萤石结构的晶体学特征进行了详细介绍, 二者均为面心立方结构, 其中烧绿石结构属于 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}(227)$ 空间群, 而缺陷型萤石结构则属于 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}(225)$ 空间群。图 1 显示了 2 种结构中阴阳离子的排列规律^[20], 可以看出, 在烧绿石结构中, 阳离子通常占据着 16d 位置, 可与 8 个 O^{2-} 配位形成立方体。 Zr^{4+} 则位于 16c 位置, 可与 6 个 O^{2-} 配位形成八面体; 而在萤石结构中, O^{2-} 仅有一种晶体学位置, 且处于周围阳离子的中心。

2.2 锆酸钪材料的有序无序转变

低温条件下的烧绿石结构锆酸钪可以看作是一种有序的缺陷萤石结构, 伴随着温度升高, 烧绿石结构的无序度增加, 在到达一定的转变温度后, 晶体结构开始发生有序到无序的转变, 最终形成无序的缺陷萤石结构, 产生这种转变可能有温度、结构和压力 3 个方面的原因^[3]。

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型稀土锆酸盐的转变温度与稀土阳离子和锆离子之间的离子半径比有关, 随着稀土阳离子半径逐渐增大, 转变温度逐渐升高。根据文献^[19,21]报道, 在标准大气压下, 稀土锆酸盐形成稳定烧绿石结构的条件为: $1.46\leq r(\text{A}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+})\leq 1.78$; 当 $r(\text{A}^{3+})/r(\text{Zr}^{4+})<1.46$ 时, 则形成缺陷萤石结构。Rushton 等^[22]

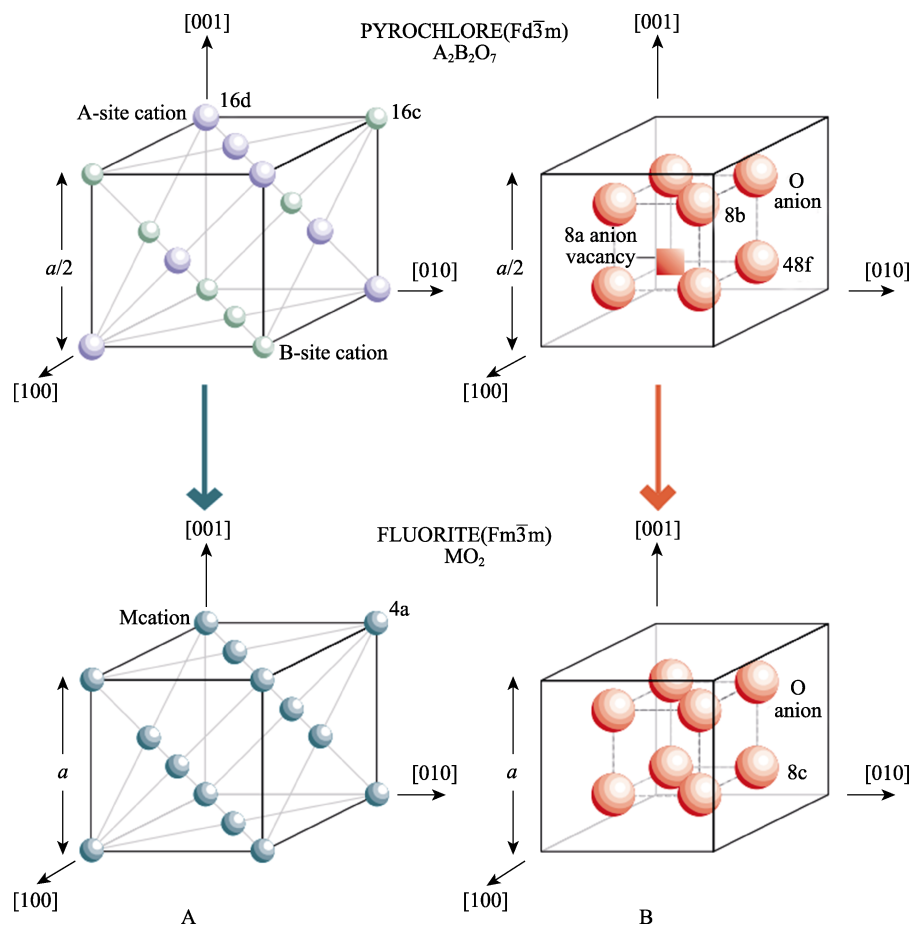


图 1 烧绿石与萤石结构^[20]
Fig.1 Pyrochlore and fluorite structures^[20]

通过计算机模拟，从团簇形成能的角度预测了多种稀土锆酸盐材料的有序无序转变温度，结果如图 2 所示，随着稀土阳离子半径的增大，发生有序无序转变所需要的无序化能量与温度逐渐增加，这与前述的变化规律相符。

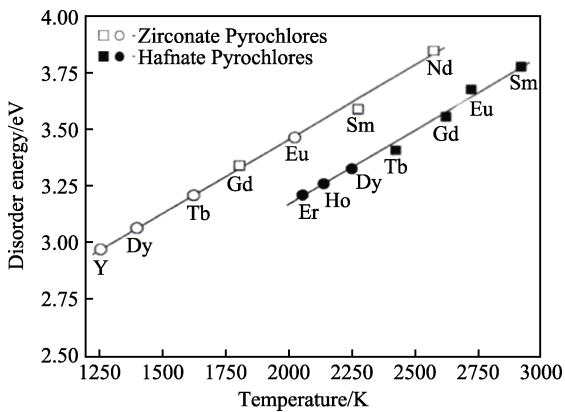


图 2 稀土锆酸盐有序无序转变温度预测^[23]
Fig.2 Prediction chart of rare earth zirconate's order-disorder transition temperature^[23]

锆酸钪材料的有序无序转变除了与温度和材料结构有关以外，还会受到压力的影响。Zhang 等^[23]采用 X 射线衍射结合拉曼光谱，研究了室温条件下

高压对烧绿石结构锆酸钪相变行为的影响。结果表明，当压力达到 15.3 GPa 时，有序的烧绿石结构开始向无序的缺陷型萤石结构转变，这说明一定的压力会增加结构无序度，从而引起材料结构的转变。

2.3 锆酸钪材料的热性能

锆酸钪在高温下表现出了良好的热性能，与常见热障涂层材料比较的结果如表 1 所示^[24-28]。实际上，

表 1 常见热障涂层材料的热导率（1000 ℃）及热膨胀系数（30~1000 ℃）比较
Tab.1 Comparison of thermal conductivity (1000 ℃) and thermal expansion coefficient (30~1000 ℃) of common thermal barrier coating materials

Structure	Materials	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Coefficient of thermal expansion/ (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Pyrochlore structure	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	1.5 ^[23]	10.4 ^[24]
	La ₂ Zr ₂ O ₇	1.6 ^[21]	9.1~9.7 ^[21]
Magnetoplumbite type	YSZ	2.1~2.2 ^[21]	10.5~11.5 ^[21]
	LaMgAl ₁₁ O ₁₉	2.6 ^[25]	9.5 ^[26]
Perovskite structure	SrZrO ₃	2.3 ^[11]	10.9 ^[12]
	CaZrO ₃	2.0 ^[27]	8.4~8.9 ^[28]

不同报道中锆酸钪的热导率与热膨胀系数均存在一定的差别,主要是制备工艺、测试条件、材料致密度不同导致的,但无论选择何种实验方案,锆酸钪的热导率都比 YSZ 更低,并且在高温下相稳定性良好。这种优异的隔热性能取决于锆酸钪的晶体结构,每一个分子单元之中都存在着一个氧空位,高浓度的氧空位使声子散射作用增强,声子平均自由能变短,从而降低了锆酸钪的热导率。

3 锆酸钪粉末制备

粉末原料是进行热喷涂、制备热障涂层的基础,粉末的粒径、成分、形貌、流动性、团聚结合强度等指标直接决定了热障涂层的性能好坏。因此,为了获得高性能的热障涂层,需要对粉末的制备工艺进行选择,并探究制备过程中的最佳工艺参数,从而达到控制粉末性能的目的。

3.1 粉末制备方法

常见的粉末制备方法有固相法和液相法 2 种。其中固相法就是原料在固相状态时直接发生反应得到所需的固态化合物。按其加工的工艺特点又可分为机械粉碎法和高温固相法 2 类。机械粉碎法是用粉碎机将原料直接粉碎研磨成超细粉,而高温固相法则是把金属盐或金属氧化物按配方比例充分混合,经研磨后再进行煅烧发生固相反应,直接得到或再研磨后得到超细粉^[29]。这种方法的优点是成本低、工艺简单、粉体无团聚、填充性好,缺点是反应速率较慢、粉体粒径偏大、易混入杂质、成分偏析严重等。

液相法是指将原料溶于溶液中后,通过各种反应得到目标产物的方法,主要用于氧化物或复合氧化物超细粉末的制备。该方法通常需要选择一种或多种合适的可溶性金属盐类,按目标材料的组成计算并配制溶液,使溶液中各元素呈离子或分子态,此时向溶液中添加合适的沉淀剂或采用蒸发、升华、水解等操作,使金属离子均匀沉淀或结晶出来,最后将沉淀或结晶出的产物通过脱水或是加热分解等方法得到所需粉末原料。根据制备过程中的工艺区别,液相法又可分为以下 3 种。

沉淀法:是指在含有 2 种或 2 种以上组分(阳离子)的溶液中,加入沉淀剂,经沉淀反应得到成分均匀的沉淀,煅烧后获得目标粉体的方法。沉淀法的反应温度较低,获得的粉末粒径较小,成分、性能均匀,适合大批量生产^[30]。

水热法:在封闭的压力容器中,原始粉末在高温、高压的环境下溶解、再结晶,可制得形貌、粒径可控,晶粒完整、团聚较轻的粉末^[31]。另外,水热法制备得到的粉体不需要经过高温煅烧处理,这就避免了在煅烧过程中出现晶粒长大、杂质引入以及缺陷形成的问题,因此制备出的粉体具有较高的烧结活性。但是,

水热法的技术难度较大,只适合制备少量的粉末,难以用作大规模生产。

溶胶-凝胶法:用含高化学活性组分的化合物作为前驱体,在液相状态下将其均匀混合,并发生水解、缩合反应,得到短时间内稳定的溶胶体系。由于胶粒具有自动粘结变大的趋势,一段时间后,胶体粒子发生聚合,固化形成凝胶,再将获得的凝胶干燥烧结即可得到目标粉体。溶胶-凝胶法制备的粉体粒径小,成分可控,但制备过程耗时较长,原料成本较高,同样难以用于批量生产。

采用固相法或者液相法制备出的粉末流动性较差,粒径较小,难以送入焰流的中心高温区域,且喷涂过程中易被气流吹散并烧蚀,不能直接用于热喷涂^[32]。所以,粉末需要进一步通过球磨混粉、喷雾干燥团聚和高温烧结等过程再造粒成满足热喷涂尺寸要求的微米级颗粒。

3.2 锆酸钪粉末制备研究现状

锆酸钪粉末常用的制备方法为高温固相法与共沉淀法,关于这 2 种方法虽然已经有过大量的研究报道,但是,即使选择了同一种制备方法,在制备过程中的具体工艺与参数控制也不尽相同。因此,下面将从不同的制备方法出发,简要总结近年来在锆酸钪粉末制备方面取得的成果。

高温固相法是制备粉末的一种简单有效的方法,在 2005 年,刘燕祎等^[33]报道了高温固相法合成锆酸钪粉末的研究实验,实验以 ZrO_2 和 Gd_2O_3 粉末为原料,分别在不同温度下(1000~1600 °C)进行混合原料的烧结并对合成产物进行 XRD 分析。结果表明,2 种原料在 1200 °C 时开始发生固相固溶反应,1400 °C 时固溶饱和,开始析出 $Gd_2Zr_2O_7$ 相,并于 1500 °C 时固溶结束。1570 °C 左右为锆酸钪相变点,材料逐渐由烧绿石相转变为缺陷萤石相。唐敬友等^[34]在高温固相法的基础上增加了高压条件,在 5.2 GPa 压力,1200~1600 °C 温度下进行实验,成功在 5.2 GPa 和 1600 °C 条件下制备出单一物相的立方烧绿石结构的锆酸钪材料,该方法与常压条件下的高温固相法相比,缩短了反应时间,提高了制备效率。候晨曦等^[29]在之前的研究基础^[35-39]上又采用了 L16(45)标准正交试验方法探究烧结温度、保温时间、成形压力 3 个指标在高温固相法制备锆酸钪实验中的最佳工艺参数并得出结论:3 种工艺指标对烧结效果的影响大小依次为烧结温度、成形压力、保温时间,当烧结温度为 1500 °C,成形压力为 15 MPa,保温时间为 72 h 时为最佳工艺参数,此时制备出的样品晶粒大小均匀,具有较高的结晶度、致密度。

与高温固相法相比,共沉淀法更适合大批量生产。马伟民等^[40]为了解决固相法难以控制粉体粒径的问题,以氨水为沉淀剂采用反向滴定共沉淀法制备锆酸钪纳米粒子。实验确定的最佳工艺条件为:母盐溶

液初始浓度为 0.01 mol/L，表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 的质量分数为 1%~2%，在体系温度为 0 °C，pH=11 时产生白色絮状沉淀物，将沉淀物清洗、干燥、球磨后，经 1100 °C 保温 3 h 煅烧得到流动性良好的缺陷萤石结构锆酸钪。Hadavi 等^[41]同样以氨水为沉淀剂滴定含有 Gd^{3+} 与 Zr^{2+} 的混合溶液，在 pH>11 时发生沉淀反应，干燥煅烧后得到的纳米粉体，经过再造粒工序后可用于 APS 喷涂。Zhu 等^[18]在近期也提出了共沉淀法制备锆酸钪粉末的最优条件：以乙醇为溶剂，添加质量分数为 3% 的 SDBS，在 pH=10 时搅拌发生反应，沉淀物煅烧温度为 1100 °C，晶粒生长激活能高于传统的 YSZ 材料。

除了高温固相法和共沉淀法，还有一些经过改进的方法也可用于锆酸钪粉末的制备。Zhang 等^[42]在制备锆酸钪陶瓷的过程中采用了溶剂热法，Qi 等^[43]在实验中改进了共沉淀法来进行锆酸钪粉末的制备，并尝试改进了液固相转移法 (LSS) 以合成锆酸钪纳米粒子^[44]，这种方法可以将纳米粉末产率提高至 89%。除此之外，还有将组成氧化物按化学计量比混合球磨直接制得烧绿石结构锆酸钪粉末的机械研磨法^[45]，但由于此方法得到的粉末粒径分布不均匀，综合性能较差，限制了它的应用。

通过各种工艺制备得到的锆酸钪原始粉末可用于高放废料的固化基材、热障涂层材料、固体电解质、催化剂以及荧光底物^[46]。但想通过热喷涂工艺最终用于热障涂层系统中，纳米结构的原始粉末仍然存在着许多问题^[47]。因此，在进行喷涂前，还需要对原始粉末再造粒成满足热喷涂尺寸要求的微米级粉末。再造粒的步骤如图 3 所示，将原始粉末与去离子水混合研磨，制成一定固含量的锆酸钪液料，再向其中加入粘结剂与分散剂，混合均匀后通过喷雾造粒机获得团聚粉末，最后将产物煅烧以排出其中的有机质，得到可

用于热喷涂的锆酸钪粉末。在这一过程中，需要控制的变量通常有初始固含量、粘结剂以及分散剂含量。张榕贵^[48]确定的较优参数为初始固含量为 50% (质量分数)，粘结剂 PVA 的质量分数为 3.0%，制得的粉末呈表面光滑无缺陷的球形，具有较好的流动性与填充性，高温煅烧后可进一步提高粉末致密度，使粒径缩小 20% 以上。其他研究^[18]中也有对最优参数的探讨，当固含量为 65%，粘结剂 PVP 含量为 8%，分散剂 PAA 含量为 6% (质量分数) 时制得的 $Gd_2Zr_2O_7$ 颗粒为中空核壳结构，平均粒径更小，适合作为喷涂原料。

4 锆酸钪热障涂层

锆酸钪材料虽然有着热导率低、热膨胀系数高、高温下无相变、耐腐蚀性较好等优点，但同时也有着不可忽视的缺陷，即锆酸钪材料的断裂韧性较低，热膨胀系数低于传统 YSZ 材料^[49]。这就导致了单层锆酸钪涂层有着成形难度大、高温下易剥落以及热循环寿命低等缺陷。因此，在实际应用中需要通过掺杂改性或者结构设计等方法改善锆酸钪涂层的断裂韧性，提高涂层综合性能。同时，为了获得高性能的热障涂层，除了从材料与结构等方面入手以外，还可以尝试采用先进的涂层制备技术。

4.1 掺杂改性

掺杂改性是指在材料原有的晶体结构中，引入其他元素，从而使晶体结构发生改变，以达到改进性能的目的。对锆酸钪材料来说，引入某些元素，会在晶格中的特定位置发生取代反应，导致锆酸钪晶格参数发生改变，材料成分出现变化，材料性能也随之得到改变。按照掺杂位置的不同，可以将锆酸钪掺杂改性的类型分为 3 种，分别为： Gd 位掺杂、 Zr 位掺杂以及 Gd 位与 Zr 位共掺杂。

4.1.1 Gd 位掺杂

掺杂 Yb 元素。掺杂 Yb_2O_3 引入 Yb^{3+} 可以显著地改善锆酸钪材料的综合热性能，并可能对材料的断裂韧性有着增强效果。Guo 等^[50]通过固相反应合成了 $(Gd_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 陶瓷块体，并研究了它们的热导率和热膨胀系数，结果如图 4 所示。掺杂 Yb_2O_3 后的锆酸钪在 1400 °C 时的热导率降低了约 20%，其中 $(Gd_{0.9}Yb_{0.1})_2Zr_2O_7$ 表现出最低的热导率，而热膨胀系数则在 1200 °C 时与 YSZ 相当甚至更大。以这项研究为基础，又总结出了锆酸钪相结构随 Yb 掺杂量的变化规律^[51]，当掺杂量 $x \leq 0.06$ 时材料为有序的烧绿石结构，随着掺杂量的不断升高，晶体结构有序度降低并逐渐转变为无序的缺陷萤石结构。

关于 Yb_2O_3 的增韧效果，目前尚未有文献报道，

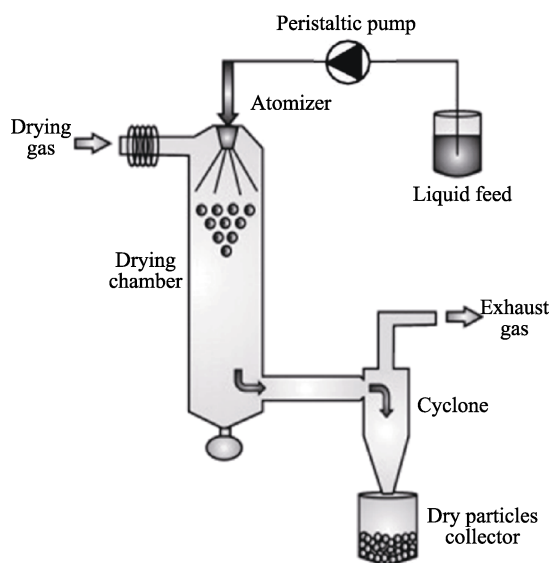


图 3 喷雾造粒工艺示意^[18]

Fig.3 Schematic diagram of spray granulation process^[18]

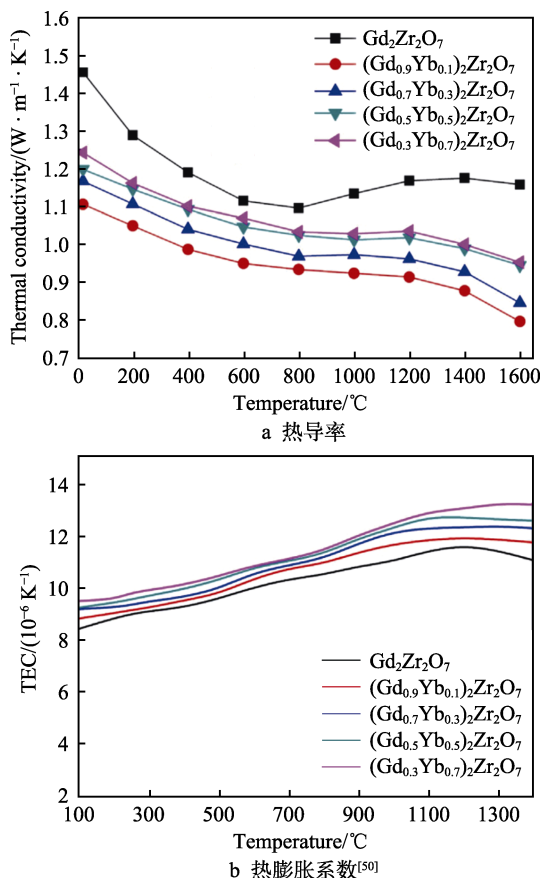


图4 $(Gd_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 陶瓷的热导率(a)和热膨胀系数(b)^[50]

Fig.4 Thermal conductivity(a) and coefficient of thermal expansion(b) of $(Gd_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) ceramics^[50]

推测的增韧机理为:随着 Yb^{3+} 的引入,晶格发生扭曲且结构无序度增加,从而引起断裂能量的提高,断裂韧性得到了增强。

掺杂 Sc 元素。Guo 等^[52]采用化学共沉淀法制备了掺杂 Sc_2O_3 的 $(Gd_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2$) 陶瓷块体。引入 Sc 元素后,材料在 $x \leq 0.075$ 时仍为烧绿石结构,但当 x 从 0.075 增加到 0.1 时,开始发生烧绿石-萤石相转变,并且随着 Sc_2O_3 含量的提高,锆酸钪材料断裂韧性增大。除此之外,Guo 等^[53]还尝试了在 Gd 位进行 Yb 与 Sc 共掺杂,研究表明,仅掺杂 Sc 的样品断裂韧性均有提升,而 Yb 和 Sc 共掺杂有利于热导率的降低, $(Gd_{0.865}Sc_{0.075}Yb_{0.06})_2Zr_2O_7$ 表现出最低的热导率,比未掺杂样品低约 30%。

掺杂 Mg 元素。Dong 等^[54]期望通过添加碱土金属 Mg 来改善锆酸钪材料的热性能。研究表明,通过 APS 制备出的 $(Gd_{1-x}Mg_x)_2Zr_2O_7$ 涂层具有较低的热导率以及较高的热辐射性能,涂层的综合隔热性能得到了改善。

4.1.2 Zr 位掺杂

掺杂 Th 元素。Xiao 等^[55]研究了 Th 掺杂的

$Gd_{2-y}Th_yZr_2O_7$ 和 $Gd_2Zr_{2-y}Th_yO_7$ 化合物的力学性能与热性能,发现掺杂后的锆酸钪材料尤其是 Zr 位掺杂的 $Gd_2Zr_{2-y}Th_yO_7$ 具有比纯态更好的力学性能、更低的热导率以及更高的热膨胀系数。

掺杂 Ti 元素。在 Zr 位掺杂 Ti 元素会使烧绿石结构变形,从而改善材料的热物理性能,增强在特定波段内的红外吸收能力,经过 Ti 元素掺杂改性的锆酸钪材料有作为高温隔热材料的潜力。Pan 等^[56]研究了 $Gd_2(Zr_{1-x}Ti_x)_2O_7$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 陶瓷块体的结构与热物理性能,确定了当 $x=0.3$ 时弹性模量最小,同时具有最大的热膨胀系数。另外, Ti^{4+} 的引入导致了结构的长程有序化以及局部晶格畸变,显著降低了材料的低温热导率。

掺杂 Nb 与 Cu 元素。根据掺杂离子的价态不同,掺杂方式又可分为等价替代与非等价替代。目前,大多数研究都集中在对材料原有结构的等价替代上,对非等价替代的研究则相对较少。Song 等^[57]以此为出发点,选择了不等价的 Nb^{5+} 与 Cu^{2+} 共同取代 $Gd_2Zr_2O_7$ 中的 Zr^{4+} 。实验制备了 $Gd_2(Zr_{1-3x/2}Nb_xCu_{x/2})_2O_7$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) 陶瓷块体进行性能表征,材料呈现立方烧绿石结构,晶界清晰,晶胞致密。 Nb^{5+} 与 Cu^{2+} 的掺杂引起了晶格畸变,结构有序度增加,这些因素导致了点缺陷的产生,由于点缺陷可以作为声子散射的中心,因此它对声子平均自由程的减少起到了一定的作用。实验结果则印证了这一观点,引入 Nb 与 Cu 元素后材料热膨胀系数有所下降,热导率先降低后升高,并在 $x=0.1$ 时达到最低值。

4.1.3 Gd 位与 Zr 位共掺杂

近年来,同时对 Gd 位与 Zr 位共取代的 $(A_2B_2O_7)_x(A_2B_2O_7)_{1-x}$ 型锆酸钪材料受到越来越多的关注。Prabhakar 等^[58-59]研究了 Ca 与 Nb 共掺杂的 $(Ca_2Nb_2O_7)_x(Gd_2Zr_2O_7)_{1-x}$ 以及 Ca 与 Ta 共掺杂的 $(Ca_2Ta_2O_7)_x(Gd_2Zr_2O_7)_{1-x}$ 陶瓷材料,二者在掺杂后未发现烧绿石结构。Pan 等^[60]在此基础上对一系列 Ca、Nb 共掺杂的 $(Ca_2Nb_2O_7)_x(Gd_2Zr_2O_7)_{1-x}$ ($x=0, 0.05, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) 陶瓷材料进行了晶体结构、力学性能、热导率等方面的研究,提出了当 $x=0.25$ 时,材料有着最佳力学性能与热性能的组合。

4.2 材料复合

材料复合是除了掺杂改性以外,针对材料性能的另一改进方法。与直接改变材料晶体结构的掺杂改性不同,材料复合是在保持各组分成分与性能的前提下,将 2 种或多种组分以特定的形式、比例、分布组合而成,各组分之间有明显的界面存在。复合后的材料可以继承各组分的性能优点,获得单一组分材料所不具备的综合性能。对锆酸钪材料而言,为了弥补自身断裂韧性低、热膨胀系数不匹配等缺点,可以选择该方面性能优异的材料作为增强相与锆酸钪复合,以

得到满足性能要求的复合陶瓷材料。

RESZ 通常指 $3.5\%RE_2O_3$ ($RE=Dy, Y, Er, Yb$) - ZrO_2 (物质的量分数), 它是陶瓷材料优秀的增韧剂。Guo 等^[61]研究了引入第二相 ErSZ 对锆酸钪断裂韧性及热导率的影响, 随着 ErSZ 含量的增加, 材料的断裂韧性增强, 热导率升高, 这种现象的出现可能与引入 ErSZ 后出现了增强相 t' 相有关。Guo 等^[62-63]通过共沉淀法制备了 4 种 RESZ 化合物, 并分别研究了其中韧性最高的 DySZ 与稳定性最好的 YbSZ 复合后对锆酸钪的增韧作用和机理。研究表明, $Gd_2Zr_2O_7$ -RESZ 复合材料的韧性均随着二者掺杂量的提升而提高。关于 RESZ 的增韧机理, 张玉^[49]认为是晶格扭曲与结构无序化引起了断裂能量增加, t' 相的形成引起了铁弹性增韧, 以及由于 t' 相和基体材料热膨胀系数不匹配产生的残余压应力这 3 种原因共同作用的结果。

$LaPO_4$ 也是一种常见的陶瓷材料增韧剂, 具有优异的高温稳定性与断裂韧性, 并能与多数陶瓷材料相容。Guo 等^[64-65]以锆酸钪与 $LaPO_4$ 粉末为原料制备了 $Gd_2Zr_2O_7-xLaPO_4$ 陶瓷块体。该复合材料由烧绿石相的锆酸钪与独居石相的 $LaPO_4$ 组成, 二者可以相容且不发生化学反应。随着 $LaPO_4$ 含量的提高, 复合材料的断裂韧性逐渐升高, 在 $x=14.16\%$ (质量分数) 时达到最大, 比单相锆酸钪材料高出约 45%, 之后随含量的升高而降低。该结果表明, $LaPO_4$ 可以作为锆酸钪材料以及结构类似的稀土锆酸盐材料有效的增韧剂。

其他材料如钇铝石榴石 (YAG)、钙钛矿等, 本身就具有作为热障涂层材料使用的潜力, 在与锆酸钪复合后, 可以制备出兼具二者优点的复合陶瓷材料。Cao 等^[66]以 $La_2Zr_2O_7$ 为基体, 引入了 YAG 纳米粉末。对高压烧结制备的复合陶瓷材料进行表征, 证实了 YAG 的增韧效果, 并分析了其增韧机理: 基体材料在引入 YAG 后产生了晶界强化, 这可能是 YAG 与基体材料之间的热膨胀系数失配以及纳米颗粒与基体之间形成的强界面导致的结果, 这一结果对同为稀土锆酸盐的 $Gd_2Zr_2O_7$ 同样适用。李英杰等^[67]通过高温固相法合成了 $Gd_2Zr_2O_7-SrZrO_3$ (GZSZ, 其中 $Gd_2Zr_2O_7$ 与 $SrZrO_3$ 的质量比为 7:3) 复合陶瓷粉末并使用 APS 制备了 GZSZ 涂层。结果表明, 锆酸钪粉末为烧绿石结构, 而在涂层中则为缺陷萤石结构, $SrZrO_3$ 则始终为钙钛矿结构, 二者成相良好, 稳定性更佳。涂层经 1400 °C 热处理 5 h 后热膨胀系数近似于 YSZ, 在 1000 °C 以下的热导率低于 YSZ, 是一种性能较好的热障涂层材料。

4.3 结构设计

几乎所有新型热障涂层材料的单层结构涂层热循环寿命都较低, 锆酸钪热障涂层也不例外。对锆酸钪材料来说, 其热膨胀系数与基体材料的差异比 YSZ 更大, 同时会与热生长氧化层 (TGO) 中的 Al_2O_3 发生反应^[68], 影响涂层的热循环寿命。对于这一问题,

可以从涂层结构方面加以改进, 常见的结构设计方法有: 双陶瓷层 (DCL) 结构、梯度热障涂层 (GTBC)。

1) 双陶瓷层 (DCL) 结构。DCL 热障涂层是热障涂层技术的发展方向之一, 其结构如图 5 所示, 陶瓷表层 (Top coat-1) 的材料通常应具有较低的热导率、较高的烧结强度以及良好的耐蚀性, 从近年国内外的研究情况来看, 稀土锆酸盐 (La, Gd) 被普遍认为是理想的陶瓷表层材料。陶瓷底层 (Top coat-2) 的材料则需要较高的热膨胀系数、对 TGO 的化学惰性以及较高的断裂韧性。从现有的陶瓷层材料来看, 适合作为陶瓷底层的最佳材料仍为 YSZ^[69]。因此, 可以采用 $Gd_2Zr_2O_7$ /YSZ 双层结构来改善锆酸钪热障涂层的综合性能。

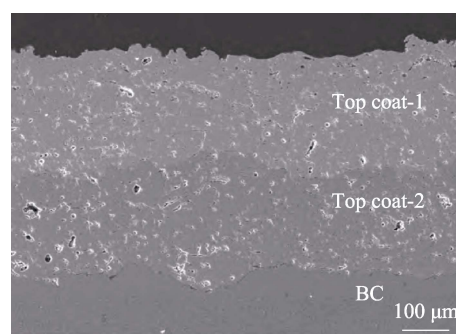


图 5 DCL 结构示意图^[69]

Fig.5 Schematic diagram of DCL structure^[69]

Guo^[70]通过 Yb 掺杂对锆酸钪进行了改性, 同时提出: 新型材料制备的热障涂层的热循环寿命相较于传统 YSZ 涂层并未得到明显提高^[71-73], 这可能是材料本身韧性不足导致的。因此, 在掺杂改性的基础上通过电子束-物理气相沉积 (EB-PVD) 技术制备出具有 DCL 结构的 $(Gd_{0.9}Yb_{0.1})_2Zr_2O_7$ /YSZ (GYbZ/YSZ) 热障涂层, 并进行了热循环寿命测试。结果表明, GYbZ/YSZ 涂层具有较高的热循环寿命, 水淬实验中可以完成 230 次循环, 风冷条件下寿命可以超过 500 次, 而在模拟实际使用条件的热冲击实验中, 涂层的寿命可以超过 3700 个循环。对热冲击结果进行分析, 涂层失效首先出现在 GYbZ 表层, 这说明 DCL 结构有效改善了界面处的应力集中现象, 克服了单层锆酸钪成形困难的问题。

2) 梯度热障涂层 (GTBC)。GTBC 是对 DCL 结构的补充, 在热障涂层中, 涂层的断裂失效常常发生在层间界面, 这主要是层间的内部应力集中效应引起的裂纹产生和扩展的结果。对于 DCL 结构涂层, 虽然界面处尤其是陶瓷层与粘结层之间的界面, 应力集中效应得到了改善, 但在双陶瓷层界面处, 应力集中效应仍然存在。此时在双陶瓷层界面采用梯度成分过渡可以有效缓解这一现象, 显著提高涂层热循环寿命。Ma 等^[74]通过 EB-PVD 同时制备了成分为 $(Gd_{0.9}Yb_{0.1})_2Zr_2O_7$ /YSZ 的 DCL 涂层与 GTBC, 在扫描电镜下观测结果如图 6 所示。为了比较 2 种结构的

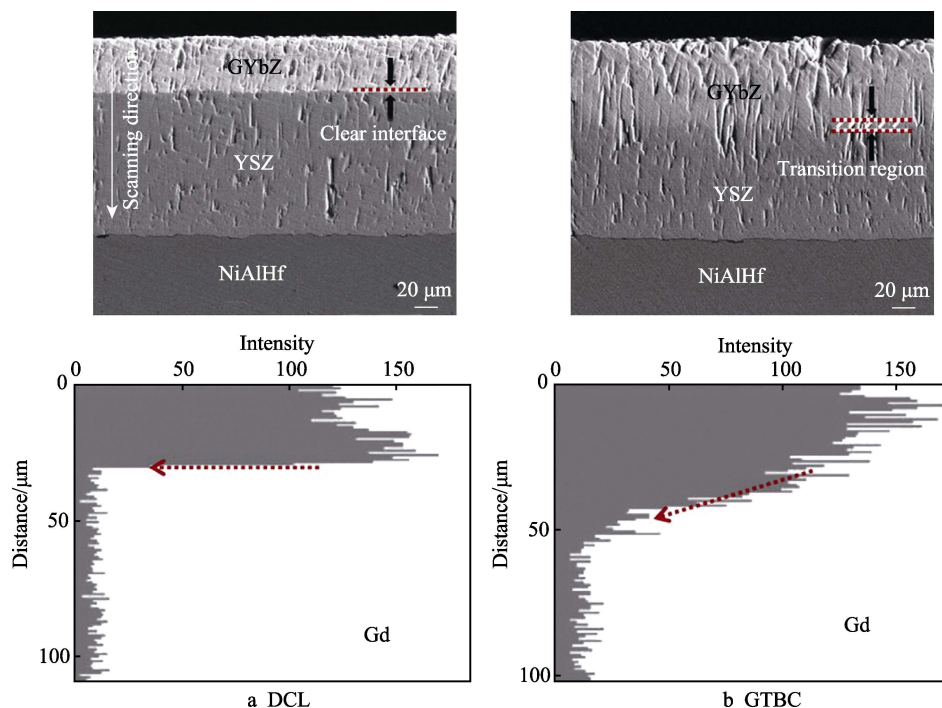


图 6 GYbZ/YSZ 涂层横截面的 SEM 图像和 EDS 线扫描结果^[74]
Fig.6 SEM image and EDS line scanning results of GYbZ/YSZ coating cross section^[74]

热循环寿命,在相同条件下进行了热冲击实验,最终,GTBC 的热循环寿命(1346 个循环)比传统的 DCL 涂层(942 个循环)更长,这表明梯度结构的存在对提高 DCL 涂层的热循环寿命有一定帮助。

4.4 涂层制备技术

热喷涂技术是制备热障涂层的主要方法,它是通过火焰、电弧、等离子体等热源或动力源,将一定成分的线状或粉状材料加热形成熔化、半熔化或未熔化固态的高速粒子流,在基体上不断沉积最终形成涂层^[75]。目前,锆酸钪热障涂层的制备技术主要有 APS 与 EB-PVD 两种,而一种新兴的涂层制备技术等离子喷涂-物理气相沉积(PS-PVD),兼具了二者的优点,具有实际应用的价值。

PS-PVD 是在低压等离子喷涂(LPPS)的基础上

发展起来的新一代高性能陶瓷涂层制备技术,其在超低压下形成的高温等离子炬($L=2.5\sim 3.5\text{ m}$),可以使材料发生熔融、气化甚至离化等一系列反应。根据这一特点,调整喷涂工艺,能使涂层在不同喷距下具有不同的结构(层状结构、羽毛状结构、柱状结构、纳米结构),从而达到涂层结构可控的效果。

目前,关于 PS-PVD 的应用报道主要集中在 YSZ 热障涂层,而使用该技术制备锆酸钪涂层的研究尚不完善,已有的研究中大多都是基于 YSZ 的工艺与参数来指导锆酸钪涂层的制备。Guo 等^[76]通过 PS-PVD 制备了锆酸钪涂层,研究了烧结对粉末原料、涂层沉积以及微观结构的影响。从实验结果来看,PS-PVD 在沉积锆酸钪涂层时的速率($24\text{ }\mu\text{m/min}$)要远高于 APS($\sim 4\text{ }\mu\text{m/min}$),涂层具有典型的羽毛状结构。羽毛状结构可以看作是传统柱状结构的改进,如图 7

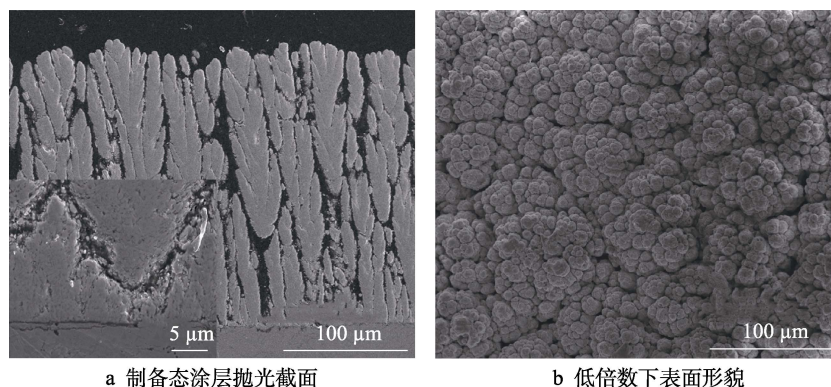


图 7 PS-PVD 喷涂羽毛状结构涂层的横截面和表面形貌^[77]

Fig.7 Cross-section and surface morphologies of feather structure coating sprayed by PS-PVD:
a) as-sprayed polished cross-section; b) low magnified surface morphology^[77]

所示,相比于 EB-PVD 制备的致密柱状结构,羽毛状结构拥有大量的纳米孔隙,从而具有更好的隔热能力和抗热震性能。可以预见,随着研究的继续深入,新型涂层材料结合新型制备技术,将进一步推动锆酸钪材料在热障涂层中的应用。

5 总结与展望

1) 随着先进航空发动机技术的迅猛发展,需要开发具有更高使用温度、更低热导率、与基体热膨胀系数相匹配以及高温条件下相稳定性良好的新一代热障涂层陶瓷层材料。近年来,已有许多种类的新型热障涂层材料被证实具有广阔的应用前景,其中,稀土锆酸盐材料有着优异的高温性能与高温稳定性,具有极大的应用潜力。

2) 锆酸钪是稀土锆酸盐的一种,在同系列中有着最低的热导率与最高的热膨胀系数。锆酸钪在常温下为有序的烧绿石结构,当温度升高至 1530 °C 时开始发生有序无序转变,最终转变为无序的缺陷萤石结构,产生这种转变的原因可以从温度、结构和压力 3 个方面进行解释。

3) 总结了常见的粉末制备工艺,对制备锆酸钪粉末时最常用的固相法与液相法,其制备过程中的工艺选择与最佳参数的研究现状分别进行了介绍,以得到粒径、成分、形貌、流动性、团聚结合强度等指标满足热喷涂要求的锆酸钪团聚粉末。

4) 重点介绍了锆酸钪作为热障涂层材料应用时的优缺点,总结了近年来国内外针对锆酸钪材料及热障涂层,尤其是针对涂层断裂韧性与热性能的改进方法。从掺杂改性、材料复合、结构设计、制备技术 4 个方面进行了归纳概述,为实现锆酸钪材料在热障涂层领域的实际应用提供了帮助。

参考文献:

- [1] 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(9): 18-26.
GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, XU Hui-bin. Progress in Thermal Barrier Coatings for Advanced Aeroengines[J]. Materials China, 2009, 28(9): 18-26.
- [2] 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 Hui-bin, GONG Sheng-kai, LIU Fu-shun. Recent Development in Materials Design of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2000, 21(1): 7-12.
- [3] 刘占国. $A_2Zr_2O_7$ 型稀土锆酸盐材料的组织结构与物理性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009: 5-7.
LIU Zhan-guo. Study on Microstructure and Physical Properties of $A_2Zr_2O_7$ -Type Rare-Earth Zirconates[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009: 5-7.
- [4] BALLARD J D, DAVENPORT J, LEWIS C, et al. Phase Stability of Thermal Barrier Coatings Made from 8wt.% Yttria Stabilized Zirconia: A Technical Note[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2003, 12(1): 34-37.
- [5] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.
- [6] VASSEN R, CAO X Q, TIETZ F, et al. Zirconates as New Material for Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 83(8): 2023-2028.
- [7] 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.
- [8] CAO X Q, ZHANG Y F, ZHANG J F, et al. Failure of the Plasma-Sprayed Coating of Lanthanum Hexaluminate[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(10): 1979-1986.
- [9] 魏晓东, 侯国梁, 赵荻, 等. 氧化物掺杂 YSZ 热障涂层的最新研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 92-103.
WEI Xiao-dong, HOU Guo-liang, ZHAO Di, et al. Recent Research Progress on Oxide Doped YSZ Thermal Barrier Coatings[J]. Surface Technology, 2020, 49(6): 92-103.
- [10] LEWIS C G. Emerging Materials and Processes for Thermal Barrier Systems[J]. Current Opinion in Solid State & Materials Ence, 2004, 8(1): 77-91.
- [11] MA W, MACK D, MALZBENDER J, et al. Yb_2O_3 and Gd_2O_3 Doped Strontium Zirconate for Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(16): 3071-3081.
- [12] 吕艳红, 张启富. 新型热障涂层研究现状及发展趋势 [J]. 粉末冶金工业, 2015, 25(1): 8-13.
LYU Yan-hong, ZHANG Qi-fu. Current Research Status and Development Trend of Advanced Thermal Barrier Coatings[J]. Powder Metallurgy Industry, 2015, 25(1): 8-13.
- [13] 张红松, 朱涛, 魏媛. 钙钛矿及 $A_2B_2O_7$ 型热障涂层用陶瓷材料研究进展[J]. 稀土, 2010, 31(4): 75-80.
ZHANG Hong-song, ZHU Tao, WEI Yuan. Research Progress of Perovskite and $A_2B_2O_7$ Ceramics for Thermal Barrier Coatings[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(4): 75-80.
- [14] CAO X Q, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum Cerium Oxide as Thermal Barrier Coating Material for High Temperature Applications[J]. Adv Mater, 2003, 15(17): 1438-1442.
- [15] FENG Jing, SHIAN S, XIAO Bing, et al. First-Principles Calculations of the High-Temperature Phase Transformation in Yttrium Tantalate[J]. Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics, 2014, 90(9): 094102.
- [16] WANG J, CHONG X Y, ZHOU R, et al. Microstructure

- and Thermal Properties of RETaO_4 (RE=Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as Promising Thermal Barrier Coating Materials[J]. Scripta Mater, 2017, 126: 24-28.
- [17] BRUNAUER G, FREY F, BOYSEN H, et al. High Temperature Thermal Expansion of Mullite: an in Situ Neutron Diffraction Study up to 1600 °C[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(14): 2563-2567.
- [18] ZHU Ren-bo, ZOU Jian-peng, MAO Jie, et al. A Comparison between Novel $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ Thermal Barrier Coatings Fabricated by Plasma Spray-Physical Vapor Deposition[J]. Rare Metals, 2021, 40(8): 2244-2253.
- [19] SHIMAKAWA Y, KUBO Y, HAMADA N, et al. Crystal Structures, Magnetic and Transport Properties, and Electronic Band Structures of AMnO_6 Pyrochlores (A=Y, In, Lu, and Tl)[J]. Physical Review B, 2003, 329: 815-816.
- [20] SICKAFUS K E, MINERVINI L, GRIMES R W, et al. Radiation Tolerance of Complex Oxides[J]. Science, 2000, 289(5480): 748-751.
- [21] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, RAO G V S. Oxide Pyrochlores-A Review[J]. Progress in Solid State Chemistry, 1983, 15(2): 55-143.
- [22] RUSHTON M J D, GRIMES R W, STANEK C R. Predicted Pyrochlore to Fluorite Disorder Temperature for $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Compositions[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(6): 1603-1604.
- [23] ZHANG F X, LIAN J, BECKER U, et al. High-Pressure Structural Changes in the $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore[J]. Phys Rev B, 2007, 76(21): 214104.
- [24] LEHMANN H, PITZER D, PRACHT G, et al. Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconates System[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 86(8): 1338-1344.
- [25] JIANG B, FANG M H, HUANG Z H, et al. Mechanical and Thermal Properties of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [J]. Mater Res Bull, 2010, 45(10): 1506-1508.
- [26] ZHU D, FOX D S, BANSAL N P, et al. Advanced Oxide Material Systems for 1650 °C Thermal/Environmental Barrier Coating Applications[J]. NASA Briefs, 2004: 1-13.
- [27] DUDEK M, ROG G, BOGUSE W, et al. Calcium Zirconate as a Solid Electrolyte for Electrochemical Devices Applied in Metallurgy[J]. Materials Science-Poland, 2006, 24(1): 253-260.
- [28] ZHANG Jiang-feng, ZHONG Xing-hua, CHENG Yong-liang, et al. Thermal-Shock Resistance of $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Ln=La, Nd, Sm, Gd) with Magnetoplumbite Structure[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 482(1/2): 376-381.
- [29] 侯晨曦, 谢忆, 舒小艳, 等. 钆烧绿石的高温固相法制备及工艺影响研究[J]. 武汉理工大学学报, 2017, 39(4): 10-16.
- HOU Chen-xi, XIE Yi, SHU Xiao-yan, et al. The Process Impact on the Preparation of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore by High Temperature Solid Phase Method[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2017, 39(4): 10-16.
- [30] NAIR J, NAIR P, DOESBURG E B M, et al. Preparation and Characterization of Lanthanum Zirconate[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(18): 4517-4523.
- [31] CHEN D, XU R. Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M=Ti,Zr) Powders[J]. Materials Research Bulletin, 1998, 33(3): 409-417.
- [32] 王铀, 郑国明, 李殿生, 等. 纳米粉体再造粒的意义-制备纳米结构涂层的热喷涂喂料[J]. 中国粉体工业, 2011(6): 8-13.
- WANG You, ZHENG Guo-ming, LI Dian-sheng, et al. Significance of Regranulation of Nano Powders-Thermal Spraying Feed for Preparation of Nano Structure Coatings [J]. China Academic Journal Electronic Publishing House, 2011(6): 8-13.
- [33] 刘燕祎, 徐强, 潘伟, 等. 固相反应 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷的形成机理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(z1): 584-586.
- LIU Yan-yi, XU Qiang, PAN Wei, et al. Study of the Formation Mechanism of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic by Solid State Reaction[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(z1): 584-586.
- [34] 唐敬友, 陈晓谋, 潘社奇, 等. 立方烧绿石 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的高温高压合成[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(4): 394-399.
- TANG Jing-you, CHEN Xiao-mou, PAN She-qi, et al. Synthesis of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore with Cubic Structure at High Pressure and High Temperature Conditions[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2010, 44(4): 394-399.
- [35] 毛雪丽, 唐敬友, 易发成, 等. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石的高温高压快速合成[J]. 西南科技大学学报, 2011, 26(2): 5-9.
- MAO Xue-li, TANG Jing-you, YI Fa-cheng, et al. Rapid Synthesis of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore at High Temperature and High Pressure[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2011, 26(2): 5-9.
- [36] 宁明杰, 董发勤, 张宝述, 等. 钆烧绿石粉体的高温固相制备工艺[J]. 中国粉体技术, 2012, 18(5): 37-39.
- NING Ming-jie, DONG Fa-qin, ZHANG Bao-shu, et al. Preparation of Pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Powders by High Temperature Solid State Reaction[J]. China Powder Science and Technology, 2012, 18(5): 37-39.
- [37] LU Xi-rui, DING Yi, DAN Hui, et al. Rapid Synthesis of Single Phase $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Waste Forms by Microwave Sintering[J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 13191-13194.
- [38] LU Xi-rui, DONG Fa-qin, SONG Gong-bao, et al. Phase and STRUCTURE in the System $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$)[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, 2014, 29(1): 1-4.
- [39] SHU Xiao-yan, FAN Long, LU Xi-rui, et al. Structure and

- Performance Evolution of the System $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_2(\text{Zr}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{O}_7$ ($0 \leq x, y \leq 1.0$)[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(11): 3095-3102.
- [40] 李权, 马伟民, 马雷, 等. 共沉淀法制备 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 纳米粒子[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(1): 72-77.
- LI Quan, MA Wei-min, MA Lei, et al. Preparation of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanoparticles by Coprecipitation Method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, 42(1): 72-77.
- [41] BAHAMIRIAN M, HADAVI S M M, FARVIZI M, et al. Enhancement of Hot Corrosion Resistance of Thermal Barrier Coatings by Using Nanostructured $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 360: 1-12.
- [42] LIU Kui, ZHANG Kui-bao, DENG Ting, et al. Preparation of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanoceramics from Two-Step Thermal Treatment and the Aqueous Durability Analysis[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13040-13046.
- [43] ZHOU Mao, HUANG Zhang-yi, QI Jian-qi, et al. Densification and Grain Growth of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanoceramics during Pressureless Sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(3): 1059-1065.
- [44] YANG Yao, HUANG Zhang-yi, SHI Chen, et al. Liquid-Solid-Solution Synthesis of Ultrafine $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanoparticles with Yield Enhancement[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 1216-1219.
- [45] MORENO K J, RODRIGO R S, FUENTES A F. Direct Synthesis of $\text{A}_2(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) Solid Solutions by Ball Milling Constituent Oxides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 390(1): 230-235.
- [46] QI Jian-qi, HUANG Zhang-yi, ZHOU Mao, et al. Transparent Sub-Mircon $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic Prepared by Spark Plasma Sintering Using Nanocrystalline Powders[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(4): 2256-2258.
- [47] 蔡峰. 纳米热喷涂技术和涂层研究的进展[J]. *材料研究与应用*, 2019, 13(3): 252-256.
- CAI Feng. Progress in Nano-Thermal Spraying Technology and Coatings[J]. *Materials Research and Application*, 2019, 13(3): 252-256.
- [48] 张榕贵. 浅谈高性能锆酸钪粉末的制备[J]. *福建冶金*, 2020, 49(5): 36-38.
- ZHANG Rong-gui. Preparation of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Powders Based on Spray Method[J]. *Fujian Metallurgy*, 2020, 49(5): 36-38.
- [49] 张玉. RESZ 的相稳定性及 YbSZ 掺杂锆酸钪的增韧机制研究[D]. 天津: 天津大学, 2016: 32-40.
- ZHANG Yu. Study on the Phase Stability of RESZ and the Toughening Mechanism of YbSZ Doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016: 32-40.
- [50] GUO Lei, GUO Hong-bo, PENG Hui, et al. Thermo-physical Properties of Yb_2O_3 Doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and Thermal Cycling Durability of $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(5): 1255-1263.
- [51] WANG Xi-zhong, GUO Lei, ZHANG Hai-lin, et al. Structural Evolution and Thermal Conductivities of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$) Ceramics for Thermal Barrier Coatings[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10): 12621-12625.
- [52] WANG Cai-mei, GUO Lei, ZHANG Yu, et al. Enhanced Thermal Expansion and Fracture Toughness of Sc_2O_3 Doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 10730-10735.
- [53] GUO Y, HE W, GUO H. Thermo-Physical and Mechanical Properties of Yb_2O_3 and Sc_2O_3 Co-Doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 18888-18894.
- [54] WANG D, DONG S, ZENG J, et al. Influence of Doping Mg^{2+} or Ti^{4+} Captions on the Microstructures, Thermal Radiation and Thermal Cycling Behavior of Plasma-Sprayed $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Coatings[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13054-13065.
- [55] ZHAO F A, XIAO H Y, LIU Z J, et al. A DFT Study of Mechanical Properties, Thermal Conductivity and Electronic Structures of Th-Doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Acta Materialia*, 2016, 121: 299-309.
- [56] WAN Chun-lei, QU Zhi-xue, DU Ai-bing, et al. Influence of B Site Substituent Ti on the Structure and Thermo-physical Properties of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -Type Pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(16): 4782-4789.
- [57] JIANG Tao, XIE Min, GUAN Li-li, et al. Effect of Nb^{5+} and Cu^{2+} Codoping on Thermal Properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 39(2): 180-185.
- [58] RADHAKRISHNAN A N, PRABHAKAR R P, MAHESH S K, et al. Role of Bond Strength on the Lattice Thermal Expansion and Oxide Ion Conductivity in Quaternary Pyrochlore Solid Solutions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(4): 2409-2419.
- [59] RADHAKRISHNAN A N, PRABHAKAR R P, MAHESH S K, et al. Order-Disorder Phase Transformations in Quaternary Pyrochlore Oxide System: Investigated by X-Ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy and Raman Spectroscopic Techniques[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(8): 2312-2318.
- [60] ZHAO Meng, REN Xiao-rui, PAN Wei. Mechanical and Thermal Properties of Simultaneously Substituted Pyrochlore Compounds $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_x(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(3): 1055-1061.
- [61] LI Ming-zhu, GUO Lei, YE Fu-xing. Phase Structure and Thermal Conductivities of Er_2O_3 Stabilized ZrO_2 Toughened $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics for Thermal Barrier Coatings [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15): 16584-16588.
- [62] GUO Lei, LI Ming-zhu, ZHANG Cheng-long, et al. Dy_2O_3 Stabilized ZrO_2 as a Toughening Agent for $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic[J]. *Materials Letters*, 2016, 188(1): 142-144.

- [63] ZHANG Yu, GUO Lei, ZHAO Xiao-xiang, et al. Toughening Effect of Yb_2O_3 Stabilized ZrO_2 Doped in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic for Thermal Barrier Coatings[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2015, 648(11): 385-391.
- [64] WANG Cai-mei, GUO Lei, YE Fu-xing. LaPO_4 as a Toughening Agent for Rare Earth Zirconate Ceramics[J]. *Materials & Design*, 2016, 111(5): 389-393.
- [65] LI Ming-zhu, CHENG Yu-xian, GUO Lei, et al. Preparation of Nanostructured $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - LaPO_4 Thermal Barrier Coatings and Their Calcium-Magnesium-Alumina-Silicate(CMAS) Resistance[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(10): 3425-3434.
- [66] LI J Y, DAI H, ZHONG X H, et al. Effect of the Addition of YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) Nanopowder on the Mechanical Properties of Lanthanum Zirconate[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2007, 460: 504-508.
- [67] 李英杰, 马文, 黄威, 等. 等离子喷涂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - SrZrO_3 复合陶瓷涂层的微观结构和性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(2): 555-560.
LI Ying-jie, MA Wen, HUANG Wei, et al. Microstructure and Properties of Plasma Sprayed $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - SrZrO_3 Composite Ceramic Coatings[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(2): 555-560.
- [68] 徐强, 刘燕, 王敬栋, 等. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与 Al_2O_3 的高温界面反应[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(S1): 587-589.
XU Qiang, LIU Yan, WANG Jing-dong, et al. Study of the High Temperature Interfacial Reaction between $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and Al_2O_3 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(S1): 587-589.
- [69] 曹学强. 新型热障涂层材料研究进展(英文)[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(10): 1622-1635.
CAO Xue-qiang. Development on New Thermal Barrier Coating Materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 48(10): 1622-1635.
- [70] 郭磊. 氧化物掺杂锆酸钆热物理性能及热障涂层高温稳定性研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2014: 58-67.
GUO Lei. Study on the Thermo-Physical Properties of Oxides Doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and High Temperature Stability of Its Thermal Barrier Coatings[D]. Beijing: Beihang University, 2014: 58-67.
- [71] GUO H B, ZHANG H J, MA G H, et al. Thermo-Physical and Thermal Cycling Properties of Plasma-Sprayed $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ Coating as Potential Thermal Barrier Materials[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 204(5): 691-696.
- [72] 马文. 高温 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 材料改性及双陶瓷层结构热障涂层研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2006: 69-70.
MA Wen. Study on the Modification of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ at High Temperature and Thermal Barrier Coatings with Double Ceramic Layer Structure[D]. Beijing: Beihang University, 2006: 69-70.
- [73] 谢晓云. $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ 热障涂层热物理性能及高温稳定性研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2011: 22-25.
XIE Xiao-yun. Study on the Thermo-Physical Properties and High Temperature Stability of $\text{LaTi}_2\text{Al}_9\text{O}_{19}$ Thermal Barrier Coating[D]. Beijing: Beihang University, 2011: 22-25.
- [74] ZHANG Hai-lin, GUO Lei, MA Yue, et al. Thermal Cycling Behavior of $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /8YSZ Gradient Thermal Barrier Coatings Deposited on Hf-Doped NiAl Bond Coat by EB-PVD[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 950-955.
- [75] 李长久. 热喷涂技术应用及研究进展与挑战[J]. *热喷涂技术*, 2018, 10(4): 8-29.
LI Chang-jiu. Applications, Research Progresses and Future Challenges of Thermal Spray Technology[J]. *Thermal Spray Technology*, 2018, 10(4): 8-29.
- [76] LI Shan, HE Wen-ting, SHI Jia, et al. PS-PVD Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with Columnar Microstructure Sprayed from Sintered Powder Feedstocks [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 383(15): 125243.
- [77] ZHANG X F, ZHOU K S, LIU M, et al. Mechanisms Governing the Thermal Shock and Tensile Fracture of PS-PVD 7YSZ TBC[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(4): 3973-3980.