

航空发动机涡轮叶片热障涂层研究现状

贾宜委, 王鹤峰*, 王宇迪, 赵帅, 昂康

(太原理工大学 机械与运载工程学院, 太原 030024)

摘要: 热障涂层是一种可以有效保障航空发动机涡轮叶片正常工作, 同时显著提高其工作效率和服役时间的表面防护技术。热障涂层的性能在很大程度上影响叶片的承温和抗腐蚀能力, 进而间接影响航空发动机的服役性能。涂层性能主要受其结构和材料 2 个方面的影响。介绍了涂层结构的优缺点和研究进展, 当前常见的结构形式有双层结构、多层结构和梯度结构; 介绍了粘结层材料的研究进展; 对陶瓷层材料的研究进展进行了详述, 如 YSZ 的掺杂改性、 $A_2B_2O_7$ 型化合物、钙钛矿结构材料以及近年来兴起的几种高熵陶瓷材料, 其中高熵陶瓷材料包括: 高熵稀土钽酸盐、铝酸盐、锆/铪酸盐、磷酸盐、硅酸盐以及高熵稀土氧化物, 分别从热导率、热膨胀系数、断裂韧性、热循环寿命和抗腐蚀能力等方面对其进行介绍; 概述了热障涂层常见的几种失效形式如: TGO 失效、CMAS 腐蚀以及高温烧结, 并且对其发生机理进行简要的介绍; 展望了热障涂层未来的发展趋势和方向。

关键词: 航空发动机; 热障涂层; 涂层结构; 涂层材料; 涂层失效形式

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)11-0139-16

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.011

Research Status on Thermal Barrier Coating of Aircraft Engine Turbine Blade

JIA Yi-wei, WANG He-feng*, WANG Yu-di, ZHAO Shuai, ANG Kang

(College of Mechanical and vehicle Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: With the continuous development of the aviation industry, people are putting forward higher requirements for the performance of aircraft engines. Thermal barrier coating is a surface protection technology and depositing it on the engine turbine blade surface can significantly isolate high temperature and reduce thermal shock and thermal corrosion impact, to ensure the normal operation of aircraft engine turbine blade in harsh and complex environment, and can also significantly improve engine efficiency and service time. The performance of the thermal barrier coating largely affects the bearing and corrosion resistance of the blade, which in turn has an impact on the service capabilities of the aircraft engine. The performance of the coatings is mainly affected by their structure and material system. Firstly, several structural systems of thermal barrier coatings are briefly described in terms of their advantages, disadvantages and research advances. Currently common structural

收稿日期: 2022-08-13; 修订日期: 2023-03-01

Received: 2022-08-13; Revised: 2023-03-01

基金项目: 山西省回国留学人员科研项目“动态压剪条件下南极固定冰屈服行为的研究”(2020-030); 中国—白俄罗斯电磁环境效应“一带一路”联合实验室(ZBKF2022031101)

Fund: Research Project of Returned Overseas Students in Shanxi Province, "Study of Antarctic Fixed Ice Yielding Behavior under Dynamic Compressive Shear" (2020-030); China-Belarus Electromagnetic Environmental Effects "One Belt, One Road" Joint Laboratory (ZBKF2022031101)

引文格式: 贾宜委, 王鹤峰, 王宇迪, 等. 航空发动机涡轮叶片热障涂层研究现状[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 139-154.

JIA Yi-wei, WANG He-feng, WANG Yu-di, et al. Research Status on Thermal Barrier Coating of Aircraft Engine Turbine Blade[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 139-154.

*通信作者 (Corresponding author)

forms include: double-layer structures, multi-layer structures and gradient structures. The classical double-layer structure is still most widely used. The preparation process of multi-layer and gradient structures is more complex and both multi-layer and dual ceramic layer structures are prone to interfacial bonding problems in use, which limits their widespread application. Secondly, the current research status of binder layer materials for thermal barrier coatings is summarized. The current research on MCrAlY alloy and NiAl alloy mainly focuses on the modification of doping elements and MCrAlY alloy still needs to be improved in terms of interfacial bonding and high temperature oxidation resistance, while the advantage of NiAl alloy mainly lies in its creep resistance and oxidation resistance, which can be used as a more ideal binder layer material after modification. At the same time, the research progress of several ceramic layer materials is introduced, such as the doping modification of YSZ, $A_2B_2O_7$ -type compounds, chalcogenide structural materials and several high-entropy ceramic materials that have emerged in recent years. The high-entropy ceramic materials mainly include: high-entropy rare-earth tantalates, high-entropy rare-earth aluminates, high-entropy rare-earth zirconates/hafniumates, high-entropy rare-earth phosphates, high-entropy rare-earth silicates and high-entropy rare-earth oxides, in terms of thermophysical attributes such as thermal cycle life and CTE. Currently, among the doping modifications of YSZ, multi-oxide doping provides more comprehensive performance enhancement. Doping modifications of $A_2B_2O_7$ -type compounds have also yielded good results, but the strength and fracture toughness of the materials need further improvement. Among the high-entropy ceramic materials, high-entropy rare-earth zirconates and high-entropy rare-earth oxides are highly promising materials for ceramic layers. In order to meet the increasing requirements for engine performance, the improvement of the performance of thermal barrier coatings still needs to be continuously explored. Common forms of failure of thermal barrier coatings, such as TGO failure, CMAS corrosion, salt spray corrosion and high temperature sintering, are reviewed and the mechanisms by which they occur are briefly described. Finally, future trends and directions for thermal barrier coatings are presented. In future research, attention should be paid to improving the mechanical properties of coatings, as well as to investigating the mechanisms behind changes in coating performance, and to achieving more accurate predictions of coating life based on current research.

KEY WORDS: aircraft engines; thermal barrier coatings; coating structures; coating materials; coating failure forms

随着我国航空工业的不断进步,人们对飞行器服役性能等方面的要求在逐渐提高。航空发动机正在向更高更强的动力性、经济性和安全性的方向发展,这些方面的提升在很大程度上会受到发动机部件耐温性的影响^[1]。当前在制造发动机叶片时的首选材料是镍基单晶高温合金,这种合金的极限工作温度在 1 100 °C 左右,已经无法满足使用要求。耐高温材料、叶片冷却技术和热障涂层作为航空发动机制造的三大关键技术为人们所熟知^[2]。其中,热障涂层是目前公认的一种能够显著提高发动机推重比及工作效率的方法。

热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs) 是将低热导、耐腐蚀和良好高温相稳定性的陶瓷材料以涂层的形式涂覆在航空发动机涡轮叶片表面,以达到提高热效率和推重比的目的而发展出的一种表面防护技术^[3],其有着熔点高、热导率低、高温相结构稳定性和化学稳定性强等特点^[4]。图 1^[5]所示正是传统的被广泛应用的热障涂层体系,其结构主要包括表层的陶瓷层、因氧化反应生成的 TGO (Thermally Grown Oxide) 层以及粘结层。本文将简要介绍热障涂层的结构、材料选择以及涂层材料失效形式和机制在当下的发展,总结并展望热障涂层未来的研究趋势。

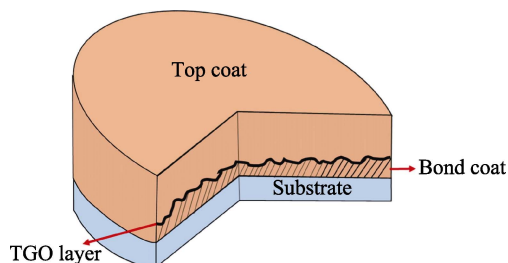


图 1 热障涂层结构示意图^[5]

Fig.1 Schematic diagram of thermal barrier coating structure^[5]

1 热障涂层的结构

目前, TBCs 常用的结构有: 双层结构、多层结构以及梯度结构 3 种形式, 如图 2^[6]。

典型的双层结构如图 1 及 2a 所示, 由陶瓷面层 (Top Coat, TC) 和粘结层 (Bond Coat, BC) 组成。其中陶瓷层起着隔绝高温和防护的作用, 金属粘结层起着减轻氧化腐蚀和缓和应力提高膜基结合力的作用^[5]。这种结构制备时所需工艺较为简洁, 是 TBCs 使用最多的结构形式, 但是由于 TC、BC 层材料在热学、力学性能方面存在一定的差异, 多项参数相差也

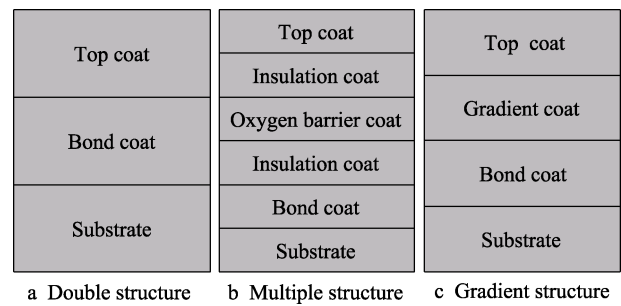


图 2 常见热障涂层结构^[6]
Fig.2 Common thermal barrier coating structure^[6]

较大,工作过程中两层之间易引发大量应力而影响涂层性能。

为了改善热障涂层的性能,减轻失效影响,研究人员开发了多层结构涂层体系。多层结构模型如图 2b,这种结构中的多种功能层可用于实现不同的要求。其中可采用的功能层有:阻氧层,能够在一定程度上阻碍外界氧气分子扩散到涂层内部,减缓氧化层的生成;抗腐蚀层,提高涂层的抗腐蚀能力等。目前被广泛研究的是双陶瓷层结构(Double Ceramic Layer, DCL),如图 3 所示^[7]。

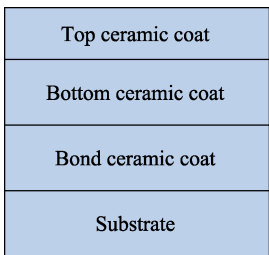


图 3 双陶瓷层结构模型^[7]
Fig.3 Double ceramic layer structure model^[7]

Song 等^[8]在 YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) 表面采用溶胶凝胶法制备了掺硼二氧化硅(B-SiO₂)层。基于 B-SiO₂ 保护层具有的 Lewis 中性,均匀致密的形态,以及能与基体形成固溶体的独特性能,显著改善了传统 YSZ 的耐腐蚀性和化学稳定性。Wang 等^[9]

通过大气等离子喷涂技术 (APS) 在 YSZ 表面制备了非晶 LaMgAl₁₁O₁₉ (LMA) 陶瓷层,测试表明非晶 LMA 层比 YSZ 层表现出更好的隔热效果和更长的热循环寿命,涂层的弹性模量和显微硬度也有所改善。Karaoglanli 等^[10]通过电子束物理气相沉积制备了双层锆酸钪(GZ)/YSZ 和锆酸镧(LZ)/YSZ 的涂层体系,Gd₂Zr₂O₇ 和 La₂Zr₂O₇ 具有的低导热性、透氧性和弹性模量使双陶瓷层体系均表现出优于 YSZ 的隔热能力、抗氧化能力和强度,GZ/YSZ 涂层在循环测试中表现出了最佳的热循环寿命,见图 4。Martin 等^[11]研究了 GZ/YSZ 双层 TBC 的 2 个与破坏有关的平面内特性:面内刚度和分层韧性。通过研究发现,影响涂层性能的主要因素为 GZ 涂层的特殊微观结构,如较高的缺陷密度和未熔化颗粒比例。GZ 较低的内在扩散系数在 1 300 ℃ 的烧结稳定性方面起着主导作用。由于 GZ 不具有 YSZ 的增韧机制,其内在断裂韧性较低,使双层涂层具有较低的抗分层韧性。通过优化 GZ 层的微观结构,可以在一定程度上改善分层韧性。

不同陶瓷材料的特性、微观结构等使其力学性能及热物理性能存在较大差异,导致多层结构热障涂层的制备工艺较复杂,制备和热循环热冲击等测试过程中易出现界面失稳、涂层剥落等问题,这些都制约着多层结构涂层的实际应用。

图 2c 是梯度结构的模型,其在双层结构的基础上增加了一层成分和结构梯度变化的过渡层。这种结构能够很大程度地减少层间结构以及性能的突变,表层到基体之间涂层的性能将会有更加平滑的转变,改善界面处的热应力分布,涂层的抗热震性能、隔热性能及抗腐蚀性能也能得到相应的改善。Mahade 等^[12]采用悬浮等离子喷涂 (SPS) 法制备了 GZ/GZ+YSZ/YSZ 涂层。在双层 GZ/YSZ 涂层体系的基础上增加了 GZ+YSZ 复合梯度层,以提高涂层的断裂韧性。在梯度结构体系中,顶层致密的 GZ 层提供了耐 CMAS 腐蚀和抗侵蚀能力,GZ+YSZ 复合中间层起到提高断裂韧性的作用,薄 YSZ 作为基础层,SEM 图像如图 5 所示。高温 (1 400 ℃) 热冲击和室温下侵蚀测试

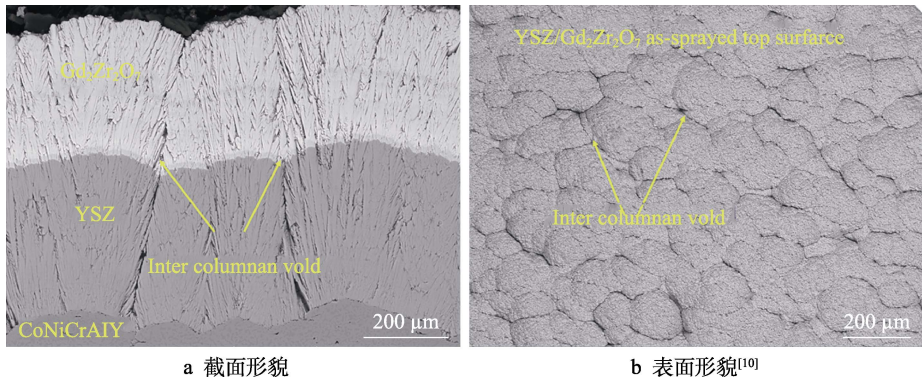


图 4 EB-PVD 制备的 Gd₂Zr₂O₇/YSZ 双层陶瓷层^[10]
Fig.4 Gd₂Zr₂O₇/YSZ double-layer TBCs prepared by EB-PVD:
a) cross-sectional morphology; b) surface morphology^[10]

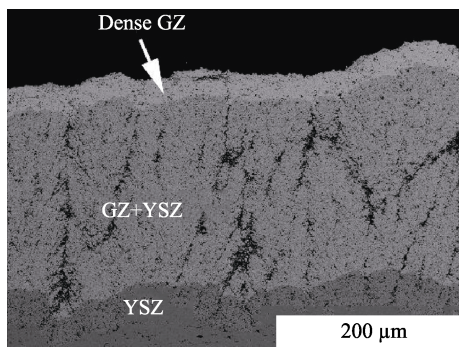


图5 横截面的 SEM 显微照片^[12]
Fig.5 SEM micrographs of cross sections^[12]

的结果表明,复合材料(GZ+YSZ)层具有良好的断裂韧性和抗侵蚀性,并且在热循环后,复合TBC显示的破坏仅限于近表面处。Wang等^[13]采用SPS法制备了梯度结构陶瓷材料Ta10W-YSZ。根据热应力分析,梯度层的存在大大降低了热应力,改善了应力分布,并且涂层的耐烧蚀能力和抗氧化能力也有一定程度的提高。

在研究测试中,梯度结构涂层体系表现出了良好的性能。但其生产制备工艺尚不成熟,在实际应用中进行大规模标准化制备仍是一个难题。在未来的研究中,应关注梯度结构涂层制备工艺的完善以及涂层在多种工况下模拟测试的失效机理的研究。

2 热障涂层-粘结层材料

热障涂层中粘结层主要起到2个作用:首先,在服役过程中,其表面形成连续致密的 Al_2O_3 阻氧层,可以提高基体叶片在高温环境下的抗氧化、腐蚀性能;其次,作为中间层,能够避免上层的陶瓷材料和基体的高温合金材料由于热膨胀系数(CTE)不匹配而引起热失配现象。

2.1 MCrAlY 合金

MCrAlY合金是一种广泛应用于航空发动机叶片的TBC粘结层材料以及抗氧化涂层。M主要有Fe、Ni、Co以及Ni和Co共掺等几种选择;Co能够改善界面结合性;加入Cr元素能够促进致密阻氧层 Al_2O_3 的快速形成,同时提升抗热腐蚀能力,Cr含量通常控制在高于20%;Al元素在工作过程中会与环境中的 O_2 发生反应,并生成一层具有抗氧化能力的 Al_2O_3 层;稀土元素Y则在其中起到钉扎氧化物的作用,改善界面结合性,减缓氧化层的生成速度,防止氧化层生成过多,而间接提高粘结层的抗氧化性能。MCrAlY在1050℃以下有较优秀的抗氧化性能,在高于1100℃的环境温度工作时,其表面会反应生成较多的以 Al_2O_3 为主的热生长氧化层(TGO),由于TGO层与基体之间存在较大的热膨胀差值,层间会累积较大的压应力,并且在TGO-BC界面产生促使

涂层界面分离的面外拉应力,从而导致粘结层界面变形加速氧化层断裂^[14]。

为了弥补MCrAlY涂层在抗氧化和热腐蚀性能等方面的不足,以满足更高的使用要求,研究人员采用了在原有涂层材料的基础上增加Re、Hf和Zr等元素的方法。Meng等^[15]对MCrAlY涂层的表面进行了表面预聚集(SPA)处理。在SPA处理过程中,沉积的氧化铝薄膜聚结在表面形成了大量的平均粒径为200 nm和1 μm的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒,这些 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒分别将LPPS和APS涂层的抗氧化性提高了3倍和8倍。Andrea等^[16]通过EB-PVD法分别制备了添加Hf和Zr的NiCrAlY涂层,在1100℃循环测试中都表现出了明显的寿命延长。Hf的掺杂量在0.15~0.6 at.%时,实现了超过3000次的循环。在0.3 at.%的Zr掺杂量下涂层有着较高的寿命(约2800次),但随着掺杂量的增加,尖晶石的生成量增多,寿命反而降低。Ghadami等^[17]运用高速氧气燃料(HVOF)喷涂工艺制备了纳米级氧化物分散强化(ODS)的MCrAlY涂层,使用的氧化物为 CeO_2 和 Al_2O_3 ,浓度为0.5 wt.%和1.0 wt.%。将ODS涂层在1000℃的空气中暴露500 h进行测试,结果表明NiCoCrAlY+1.0 wt.% nano- CeO_2 +0.5 wt.% nano- Al_2O_3 涂层具有更好的抗氧化性和更低的氧化层生长速率,并且与其他掺杂量涂层相比,该涂层的孔隙率也较低。赵晓峰等^[18]设计并制备了活性元素改性NiCo-CrAlFeY高熵合金粘结层材料,在1150℃下循环氧化200 h之后,生成的 Al_2O_3 氧化层厚度仅为约4.9 μm,且氧化层未发生剥落现象,表现出了优异的界面结合性能和较低的氧化速率。

当前,改善MCrAlY涂层的微观结构特性和高温氧化行为的方法主要有各种改性工艺以及添活性元素或其氧化物等。改性工艺包括纳米结晶、SPA、活性元素合金化、ODS改性、火花等离子烧结(SPS)、激光处理以及多层或梯度涂层开发等。但是,这些改性工艺大多加工成本较高,同时部分工艺还会造成涂层的内部氧化趋势增加、涂层附着力降低以及结构偏析等问题,因此改性MCrAlY涂层大规模加工的标准化规划仍然很复杂。研究表明,活性元素(或其氧化物)以及纳米结晶可以提高MCrAlY涂层的高温腐蚀和抗氧化性。但活性元素改性MCrAlY涂层增强抗氧化性的主导机制尚不明确,在实际应用中,MCrAlY及其改性材料所制成的粘结层在与陶瓷层的结合上还存在一些不足,如1.0 wt.%的Si和Hf的加入可能会降低涂层的耐热腐蚀性和寿命;5.0 wt.%的Re的加入则会在含有富Cr相的涂层表面形成Cr尖晶石,导致抗氧化性能下降;纳米 Al_2O_3 加入量超过1.0 wt.%时,会导致涂层微观结构恶化; CeO_2 在1050℃氧化过程中,会为氧扩散提供途径,从而降低NiCoCrAlY涂层的抗氧化性。这些将会对改性MCrAlY涂层的应用造成限制。

2.2 NiAl 合金

NiAl 金属间化合物密度低、熔点高, 并且还有较好的高温抗氧化、抗蠕变能力, 在高温环境下工作时, Al 元素会发生氧化反应生成具有保护作用的氧化物层, 被广泛用作新型的涡轮叶片 TBC 粘结层材料^[19]。目前, 对 NiAl 合金的掺杂改性以及对涂层进行改性工艺后处理是目前的研究重点, 研究发现多种掺杂元素中效果较突出的有 Pt、Zr 等^[5]。

Hamadi 等^[20]则选择采用 Zr 元素对 NiAl 涂层进行掺杂改性, 得出的结果为: Zr 改性之后涂层界面上孔洞的形成率出现明显降低, 涂层的多项力学性能也得到了很大程度的提高。Tolpygo 等^[21]开展了在传统 NiAl 涂层基础上掺杂 Pt 进行改性的研究, 实验得出的结论表明, Pt 元素掺杂之后能够在一定程度上减少涂层与部分元素(如 S 和 C)发生反应, 进而达到提高其黏附性的目的, 同时还可以有效增强涂层的高温组织稳定性。Haynes 等^[22]研究了 1 050~1 150 °C 下铂含量对 NiPtAl 扩散涂层氧化行为的影响。增加涂层中 Pt 含量, 抗氧化能力也随之增强, 且最佳 Pt 含量与合金基体的种类有关。Jiang 等^[23]在传统的 (Ni,Pt)Al 粘结层中掺杂了 Hf 元素, 并研究了其在 1 100 °C 下的热循环行为。结果表明, Hf 的加入使材料的抗热循环性能得到了明显的改善, Hf 的“阻挡效应”能够抑制 Al 的扩散, TGO 增长速率也因此下降。

NiAl 合金性能的提升目前主要是通过掺杂 Pt、Hf 等元素来实现的。为了更好地改善其室温下断裂韧性和延性方面的不足, 未来的研究可以通过第一性原理来寻找新的材料进行掺杂改性, 对粘结层运用合适的工艺进行后处理并优化粘结层结构体系, 如引入梯度结构等方式, 实现粘结层性能的综合提升。

3 热障涂层-陶瓷层材料

3.1 YSZ 掺杂改性

6%~8%Y₂O₃ 部分稳定 ZrO₂(YSZ)涂层由于其熔点高、导热率低、热膨胀系数较高以及其涂层有较高的孔隙率, 在较长时间内被用作航空发动机涡轮叶片 TBC 的主要材料。但是在使用温度较高时, YSZ 会发生相变和烧结, 导致涂层产生分布不均的应力, 加速裂纹的出现和扩展, 使涂层寿命缩短。为了满足更高的使用要求, 研究者通过掺杂稀土氧化物的方式来改善 YSZ 的相关性能。通过对其热物理性能变化的研究, 研究人员发现掺杂与 Zr⁴⁺离子半径相差较大的元素离子后, 会出现更多的晶格缺陷和氧空位, 有利于降低涂层热导率^[24]。

3.1.1 单元素掺杂 YSZ 涂层

由于 Sc 元素的原子质量和半径比稀土元素小, 并且位于第 IIIB 族, 可知 Sc₂O₃ 和 Y₂O₃ 的部分性质

类似, 故可以用于共掺杂 YSZ 涂层^[25]。曹书光等^[26]研究了 6.3% Sc₂O₃ 掺杂 YSZ 陶瓷材料, 研究表明 Sc-YSZ 涂层在室温至 1 450 °C (升降温) 无明显的相变峰出现, 高温相稳定性较为突出, 热导率也明显低于 8YSZ, 为 1.85~2.21 W·m⁻¹·K⁻¹。涂层的抗烧蚀性能在加入 Sc₂O₃ 改性之后出现提升^[27], 但是涂层在力学性能上仍有不足: 断裂韧性和弹性模量较低^[25]。李其连等^[28]采用等离子喷涂法 (PS) 制备了 7.1% Sc₂O₃-1.5% Y₂O₃-ZrO₂ 涂层, 发现在加入稀土氧化物 Sc₂O₃ 后, 涂层的抗热冲击性能得到明显提升, 且高温相稳定性也较好, 热导率为 0.93~1.19 W·m⁻¹·K⁻¹ (900~1 500 °C)。

宋闪光等^[29]制备了掺杂稀土元素钆 (Gadolinium) 的 Gd-YSZ 涂层, 发现掺杂 Gd 元素后涂层裂纹的出现明显变少, 抗剥落性和使用寿命都有一定程度的提升。相对于 YSZ, Gd₂O₃ 掺杂后于 800~1 000 °C 测得涂层热导率在 1.52~1.65 W·m⁻¹·K⁻¹ 范围内, 得到明显改善^[30], 耐热腐蚀性也得到了增强^[31]。Mock 等^[32]制备了由 YSZ 掺杂钆元素的复合热障涂层, 发现 Gd 的存在使涂层上 CMAS 的附着明显减少, 当加入 32 vol% Gd 元素时, 检测到涂层上几乎没有附着 CMAS。

La 也可用于共掺杂 YSZ 涂层。掺杂氧化镧后, 能够有效改善 YSZ 涂层高温相稳定性和抗烧蚀性, 显著降低其热导率 (1.70~1.84 W·m⁻¹·K⁻¹, 800~1 000 °C)^[33], 同时 La₂O₃ 的掺杂能够显著改善涂层致密化现象, 并且有效增强了涂层的断裂韧性以及硬度等力学性能^[34]。

掺杂元素的离子半径对 YSZ 涂层的热物理性能影响最为显著。离子半径与 Zr⁴⁺相差较大时, 掺杂后会产生晶格畸变, 优化 YSZ 涂层的热导率和抗烧蚀等性能, 但同时也会削弱涂层的力学性能。而离子半径与 Zr⁴⁺接近时, 涂层在高温稳定性方面表现优异。当改性元素的离子半径小于 Zr⁴⁺时, 涂层的结合强度则明显提高。Raghavan 等^[35]研究了各种氧化物的稳定能力。结果表明, 随着阳离子半径从 Sc³⁺到 Y³⁺的增大, 稳定能力增强, 而随着 Y³⁺到 La³⁺半径的进一步增大, 稳定能力下降。综合来看, 单元氧化物掺杂后的 YSZ 涂层在热导率、高温稳定性等热物理性能上有所进步时, 随之也会在其他性能方面产生一些不足, 很难得到能够较好地满足性能需求的涂层。

3.1.2 双元素掺杂 YSZ 涂层

双元氧化物共掺杂 YSZ 涂层, 可以在保有单元氧化物掺杂优点的同时, 对其不足进行一定程度的改善。在 Schmitt 等^[36]的研究中, Yb 和 Gd 掺杂的 YSZ 表现出与 YSZ 相似的侵蚀速率, 热导率则有一定程度的降低。此外, Yb 和 Gd-doped YSZ 系统还增强了隔热性能^[37]。Guo 等^[38]对 Gd₂O₃ 和 Yb₂O₃ 共掺杂 YSZ 的研究表明, 掺杂后的涂层表现出了良好的热学性能和较强的承温能力。在相同的腐蚀条件下, 相比 YSZ

涂层 GdYb-YSZ 形成的单斜相更少,表明其具有更好的抗热腐蚀性^[39]。Sun 等^[40]制备了 Sc_2O_3 和 Gd_2O_3 共掺杂 $\text{ZrO}_2(\text{ScGdSZ})$, 并研究了其相稳定性以及热导率等多项性能, 在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 150 h 后, ScGdSZ 没有产生单斜相, 表现出较好的相稳定性, Gd_2O_3 能够使材料中的立方相比比例上升; 此外由于 Gd^{3+} 有较大的阳离子半径和原子质量, Gd_2O_3 的增加会降低 ScGdSZ 的热导率, 并且当 2 种氧化物的掺杂比例相同且都是 $3.7\text{ mol}\%$ 时, 涂层的热导率降到最低。李其连等^[41]制备了 Sc_2O_3 、 Gd_2O_3 共掺 $\text{YSZ}(\text{SGYZ})$, 在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理后, 从得到的 XRD 图谱中可以发现, 涂层仍是单一四方相结构, 如图 6 所示。 Gd_2O_3 和 Sc_2O_3 的掺杂增加了涂层中的点缺陷(孔隙、氧空位等), 加强了声子散射, 使 SGYZ 涂层的热导率有一定的下降, 在 $900\sim 1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 测得 SGYZ 涂层的热导率为 $0.71\sim 0.96\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Song 等^[42]制备了 Yb_2O_3 - Gd_2O_3 掺杂 YSZ 涂层, 发现经热腐蚀后, 涂层仍保持着较高的四方相比比例, 失稳程度低于 YSZ 涂层的 40% 。但与 YSZ 相比, 其 CTE 和断裂韧性方面都存在不足 ($1.25\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 涂层在高温环境下工作时易产生裂纹影响使用。

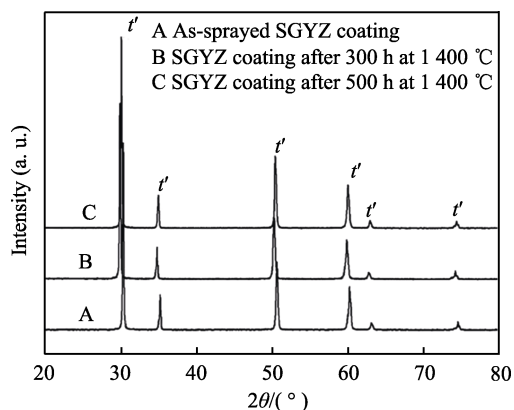


图 6 XRD 图谱: SGYZ 涂层在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 300、500 h^[41]

Fig.6 XRD patterns: SGYZ coatings after heat treatment at $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ for 300 and 500 h^[41]

3.1.3 多元素掺杂 YSZ 涂层

吴煦等^[43]通过固相合成法得到了 $\text{NiO-Er}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$, 研究了这种多元氧化物掺杂对 YSZ 涂层性能的影响, XRD 测试结果表明, 涂层在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 100 h 没有发生相变, 且 Er_2O_3 掺杂量为 2% , Yb_2O_3 为 4% 时, 未观察到单斜相 m 产生。涂层的热导率也得到了改善, 如图 7 所示, 温度范围在 RT (室温) 至 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$, 涂层的热导率为 $1.45\sim 1.55\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 远低于 YSZ 涂层, 这是因为加入 NiO 之后能够显著减少光子传热及高温红外辐射, 最终达到降低高温热导率的效果。

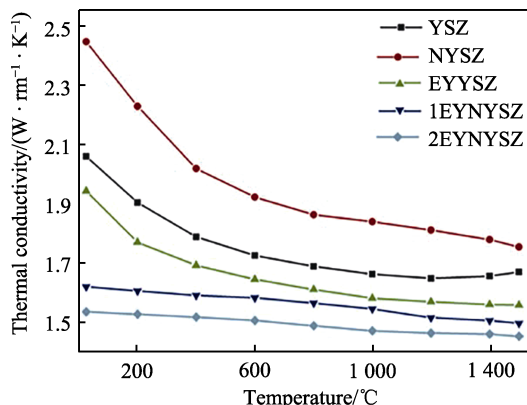


图 7 YSZ 及掺杂后复合陶瓷材料的热导率^[43]

Fig.7 Thermal conductivity of YSZ and doped composite ceramic materials^[43]

陈东等^[44]采用高温固相合成法制备了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 掺杂 YSZ , LaGYYSZ 涂层表现出良好的高温稳定性, 并且这种涂层在实验中表现出的隔热效果相比目前常用的 8YSZ 涂层有着明显的提升, 如图 8 所示。

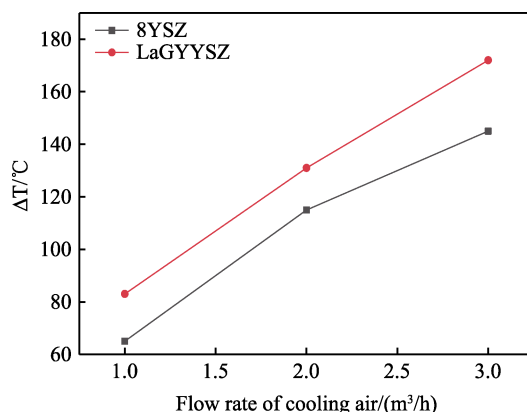


图 8 LaGYYSZ 和 8YSZ 涂层隔热性能^[44]

Fig.8 Thermal insulation effect of LaGYYSZ and 8YSZ coatings^[44]

综上, 目前多元素掺杂对 YSZ 性能的提升主要集中在热导率、高温相稳定性以及热循环寿命等方面, 改性后的 YSZ 对熔盐和 CMAS 的耐腐蚀性能还存在一些争议, 对 YSZ 的断裂韧性等机械性能的关注也较少。由于 YSZ 材料本身性能的限制, 通过掺杂元素改性对其性能的提升已经逐渐逼近其极限, 所以对新型陶瓷材料的开发是很有必要的。

3.2 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (A 是从 La 到 Lu 的 3 价阳离子, B 是包括 Zr 、 Hf 和 Ti 的 4 价阳离子) 化合物, 根据氧空位是否有序排列通常被分为烧绿石和萤石结构, 如图 9^[1]。 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物在高温工作性能和抗 CMAS 腐蚀性方面表现优异, 可作为潜在的热障涂层材料^[45]。目前受到人们广泛关注的该类型热障涂层材料主要有

锆酸镧、锆酸钕、锆酸钐、锆酸钇和锆酸铽, 这些材料的热膨胀系数和热导率如表 1^[46]所示, 其中 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是目前 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物研究的热门方向^[47]。

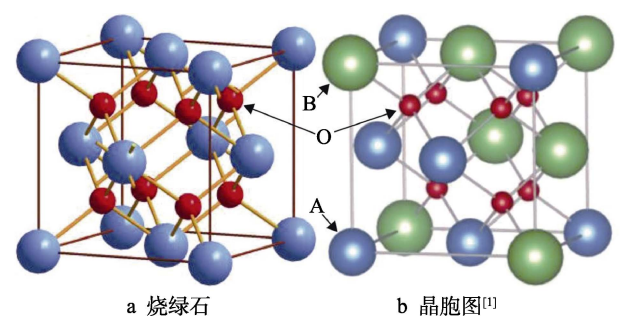


图 9 萤石
Fig.9 Fluorite: a) pyrochlore; b) crystal structure^[1]

表 1 几种稀土锆酸盐以及 YSZ 的热物理性能^[46]
Tab.1 Thermophysical properties of several rare earth zirconate and YSZ^[46]

材料	热膨胀系数/ $10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$	热导率/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	9.10 (30~1 000 °C)	1.56 (800 °C)
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	11.60 (30~1 000 °C)	1.60 (700 °C)
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.64 (100~1 200 °C)	1.60 (700 °C) 1.25 (800 °C)
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.80 (30~1 200 °C)	1.50 (700 °C)
$\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.40 (1 000 °C)	1.58 (800 °C)
YSZ	10.70 (8YSZ, 20~1 000 °C)	2.30 (7YSZ, 700 °C)

$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料在热导率、热膨胀系数及高温相稳定性方面表现良好, 但其断裂韧性和强度较差, 在力学性能方面存在不足。单元素、多元素掺杂是目前改善 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物性能的主要方式。Zhao 等^[48]研究了元素部分替代对 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的影响。其中用 Yb^{3+} 部分替代 Gd^{3+} 会产生强烈的声子散射效应, 使 $\text{Gd}_{1.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 表现出最低的热导率, 而较大的客体原子融入 Zr 位点, 则使 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ti}$ 、 Hf 、 Ce) 具有较小的杨氏模量和较低的热导率, 并且 $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-y}\text{Ce}_y\text{O}_7$ 在降低热导率方面效果最佳。项建英等^[49]制备了 Ce 部分替代 Zr 锆酸镧热障涂层, 发现采用 Ce^{4+} 部分取代 Zr^{4+} 能够改善 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的抗热震性能, 并且 1 200 °C 条件下的实验中涂层表现为层状撕裂失效。李英杰等^[50]采用 APS 法制备了 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - SrZrO_3 (GZSZ) 复合陶瓷涂层, 实验结果表明在温度为 1 400 °C, 热处理时间为 5 h 时, 热膨胀系数约为 $(9.8\sim11.0)\times10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$, 优于 8YSZ, 温度高于 800 °C 之后, 涂层热扩散系数与温度呈正相关, 温度为 1 400 °C 时, 测得其热扩散系数为 $0.36\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 并且涂层的热导率相比 YSZ 有一定程度的改善。

上述研究表明, 掺杂改性能够有效改善 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物的热导率、热循环寿命、抗热震性能等热学性能, 之后对其的研究需从材料的强度、断裂韧性等

力学性能方面加以关注, 以满足未来航空发动机的工作需求。

3.3 钙钛矿结构材料

钙钛矿结构材料 (化学表达式为 ABO_3 , A 代表 La、Ba 等元素, B 则代表 Sc、Cr 等元素) 的热学性能优异 (高温相稳定性好, 热导率低等), 因此被研究人员认为是一种有着很大发展前景的新型热障涂层材料, 其中钙钛矿锆酸盐是目前受到广泛关注的研究方向。Liu 等^[51]研究了几种典型的 ABO_3 (其中 A 表示金属元素 Sr 及 Ba; B 则代表 3 种金属元素: Ti、Zr、Hf) 材料的性能, 研究发现在 ABO_3 化合物中 A-O 键要弱于 B-O 键, 并且钙钛矿氧化物中 A、B 两种原子吸引电子的能力越接近, 通过理论计算得到的材料热导率就会越低, 材料抵抗各种损伤破坏的能力也会越好。Ejaz 等^[52]的研究表明, 与 YSZ 相比, CaZrO_3 在发动机中作为 TBC 表现出更高的潜力。 CaZrO_3 具有较高的 CTE, 较低的热导系数, 并且高温相稳定性也较好。Schlegel 等^[53]采用 SPS 工艺制备了 $\text{La}(\text{Al}_{1/4}\text{Mg}_{1/2}\text{Ta}_{1/4})\text{O}_3$ (LAMT) 复合钙钛矿涂层。这种涂层具有柱状、多孔的微结构, 使其能够承受高热应力以及由二次相形成引起的应力, 其热循环寿命相较 YSZ 有明显的提高。Ma 等^[54]将 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 共掺杂到 SrZrO_3 (SZYY) 中, SZYY 在室温至 1 400 °C 和 1 450 °C 以上的高温下均表现出良好的相稳定性, SZYY 的热导率相比 SrZrO_3 和 8YSZ 也有明显的降低。马伯乐等^[55]通过 APS 法制备了 SrZrO_3 涂层, 图 10~11 是 SrZrO_3 涂层在 1 873 K 下热处理不同时间后测得的热导率及热扩散系数图像, 随着热处理时间的增加, 涂层热导率和热扩散系数均呈现出先增加后减小的趋势, 在时间不超过 20 h 时, 随着时间的增加, 涂层的 2 种参数逐渐升高, 在 100~360 h 时, 热导率和热扩散系数则开始呈现下降趋势, 表现出较好的热物理性能。

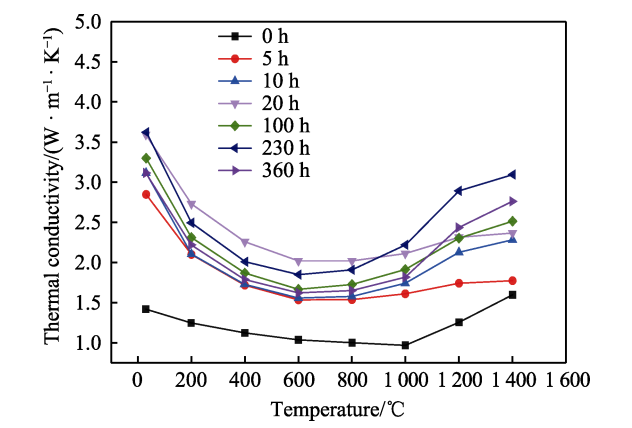


图 10 SrZrO_3 涂层 1 873 K 热处理不同时间热导率曲线^[55]
Fig.10 Different thermal conductivity curves of SrZrO_3 heat treated by 1 873 K for different time^[55]

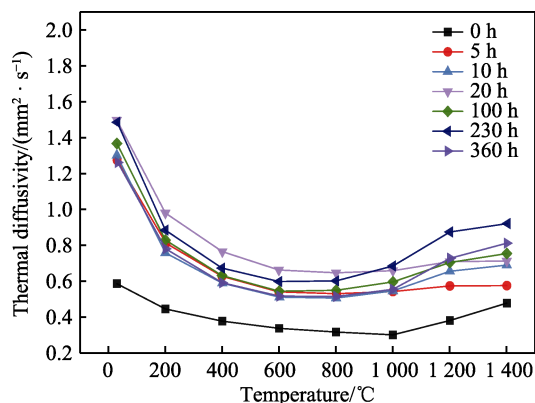


图 11 1873 K 热处理后 SrZrO₃ 涂层热扩散系数^[55]
Fig.11 Thermal diffusion coefficient of SrZrO₃ heat treated by 1873 K for different time^[55]

总而言之,ABO₃ 钙钛矿氧化物的导热系数较低,通过掺杂其他元素或增加掺杂量获得复杂结构可以进一步降低其导热系数。复合钙钛矿涂层也具有较高的 CTE,然而由于其韧性较低,这些涂层的抗热震性能较低,热循环寿命短。对 ABO₃ 钙钛矿氧化物的改性研究和新型陶瓷材料的开发是很有必要的。

3.4 高熵陶瓷材料

高熵陶瓷材料是多主元高熵合金化设计的单相陶瓷体系,通常由不少于 5 种的金属阳离子以等物质的量组成多组元固溶体^[56]。由于高熵材料独特的成分特点,其具有 4 种核心效应^[57]:(1)热力学高熵效应,多主元高熵材料的熵值很高,可以促进固溶体的形成,提高其高温稳定性;(2)晶格畸变效应,高熵相中的不同原子尺寸会导致晶格畸变,从而产生固溶强化作用;(3)迟滞扩散效应,缓慢的扩散速度能够减少材料在高温下的晶粒粗化及再结晶;(4)性能“鸡尾酒”效应则意味着高熵材料的性能与组成元素有关,通过调整组成元素可以实现对材料性能的改善。由于这几种独特的效应,高熵陶瓷材料具有高硬度、

高温断裂韧性以及低热导率等优点,并且通过对材料组成的设计可以更好地满足使用需求,成为一种极具潜力的航空发动机涡轮叶片 TBC 材料。目前,高熵陶瓷材料体系主要采用稀土元素,因为 La 系元素间的性质相近,易形成稳定的单相固溶体,便于针对性地改善其性能^[56]。

3.4.1 高熵稀土钽酸盐

钽/铌酸盐有着高熔点、铁弹增韧等优点,因此高熵稀土钽/铌酸盐被看作是一种极具潜力的热障涂层材料,受到了研究人员的广泛关注。Wang 等^[58]制备了高熵稀土钽酸盐($(Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})TaO_4$ ((5RE_{0.2})TaO₄),同时对其相结构、热物理和机械性能等进行了研究,(5RE_{0.2})TaO₄ 的热导率为 $1.2 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 在整个温度范围内都低于 YSZ,且断裂韧性比 8YSZ 更高 ($3.05 MPa \cdot m^{1/2}$),在 1200 °C 时,其热膨胀系数为 $10.3 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$,涂层具有良好的应变能力。Zhao 等^[59]通过固相合成法制备了高熵稀土钽酸盐,其热膨胀系数为 $10.8 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ (1200 °C),维氏硬度高达 10.9~12.0 GPa,在 1200 °C 时均表现出良好的相稳定性。Zhu 等^[60]通过固态反应合成了五元高熵稀土钽酸盐 ($(Dy_{0.2}Y_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_3NbO_7$),SEM 结果显示 5RE₃NbO₇ 为单相萤石结构固溶体,5 种元素均布在固溶体中;1200 °C 下,材料热膨胀系数和室温热导率相比常用的 YSZ 涂层有很大改善,断裂韧性达到 $2.13 MPa \cdot m^{1/2}$,硬度为 9.51 GPa。汪俊等^[61]采用高温固相反应法合成了 ($Y_{0.2}Dy_{0.2}Sm_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2}$)TaO₄, 结果如图 12 所示, (5RE_{0.2})TaO₄ 具有较低的热导率 ($1.68 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 900 °C) 和较高的热膨胀系数 ($10.0 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$, 1200 °C),由于独特的铁弹增韧效应, (5RE_{0.2})TaO₄ 具有较高的断裂韧性 ($2.6 MPa \cdot m^{1/2}$),较低的弹性模量 (80 GPa) 和脆性指数 ($2.1 \mu m^{-1/2}$),能够很大程度地减少热冲击及热膨胀失配现象的发生。这些研究表明高熵稀土钽酸盐/铌酸盐是一种极具潜力的热障涂层材料。

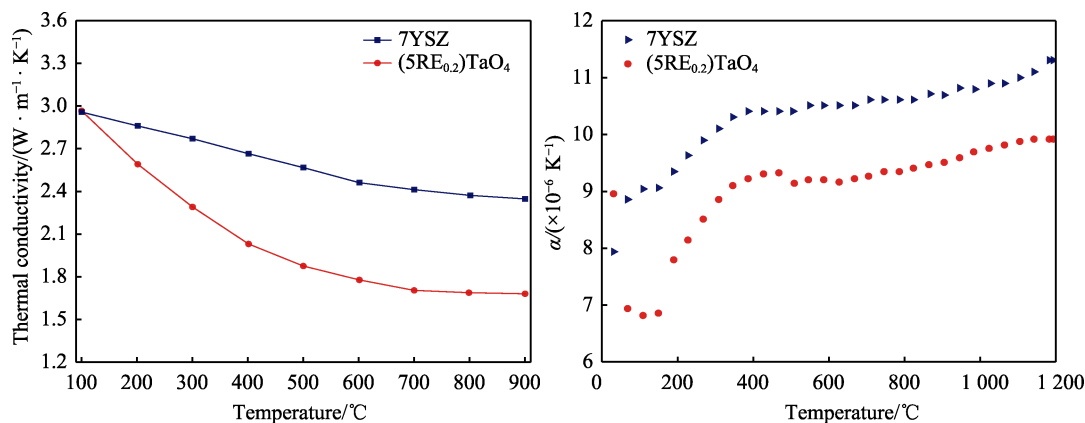


图 12 (5RE_{0.2})TaO₄ 的热导率及热膨胀系数^[61]
Fig.12 Thermal conductivity and thermal expansion coefficient of (5RE_{0.2})TaO₄^[61]

3.4.2 高熵稀土铝酸盐

高熵稀土铝酸盐的设计可以改善材料 CTE 较低和热导率较高的缺点。Zhao 等^[62]制备了 $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})AlO_3$, RT 至 1 200 °C 下材料热膨胀系数为 $9.02 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$, 室温热导率为 $4.1 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 。Chen 等^[63]制备了 $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$, 其热膨胀系数为 $(8.54 \pm 0.29) \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ (673~1 273 K), 室温热导率为 $3.81 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 且具有良好的相稳定性。Zhao 等^[64]制备了 $(Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_4Al_2O_9$, 对材料热学性能的测试结果发现, 材料室温热导率为 $1.50 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 300~1 473 K 热膨胀系数为 $6.96 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$, 相稳定性也较好。

3.4.3 高熵稀土锆/铪酸盐

Li 等^[65]通过固态反应法制备并研究了 $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$ 陶瓷材料, 300~1 200 °C 下热导率低于 $1.0 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 同时材料在抗烧结性和热稳定性的测试中表现良好。Cong 等^[66]合成的 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_2Hf_2O_7$, 其热导率为 $0.73 \sim 0.93 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 热膨胀系数 $(10.68 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}, 1\ 100\ ^\circ C)$ 也低于 YSZ, 在 1 300 °C 下表现出极强的相稳定性和与 Al_2O_3 良好的化学兼容性。Zhao 等^[67]制备了 $(Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Lu_{0.25})_2(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_2O_7$, 材料室温热导率为 $1.40 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, RT 至 1 200 °C 热膨胀系数为 $9.02 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ 。Zhou 等^[68]采用大气等离子喷涂法制备了高尚稀土锆酸盐 $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$, 在空气中 1 100 °C 的热循环测试中, 这种材料表现出优良的耐久性, 热膨胀系数相比锆酸钬涂层有所提升。He 等^[69]制备的萤石型稀土高熵锆酸盐 $Y_2(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})_2O_7$ 在高温相稳定性测试中表现良好, 材料的热膨胀系数和热导率都有所改善, 且断裂韧性也较低, 为 $1.27 MPa \cdot m^{1/2}$ 。综上所述, 高熵稀土锆酸盐陶瓷在高温相稳定性、抗烧结性和热导率等方面都表现出了优秀的结果, 但其断裂韧性较差, 还有待进一步改进。

3.4.4 高熵稀土磷酸盐

Zhao 等^[70]制备的 $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})PO_4$ 陶瓷材料与氧化铝具有良好的化学相容性, 在 300~1 000 °C 时测得材料的热膨胀系数为 $8.9 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$, 材料的热导率也较低为 $2.08 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 。Zhao 等^[71]设计了 $(Ti\ Zr\ Hf)P_2O_7$ 材料, 实验表明这种材料的热导率较低 ($0.78 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), 同时还表现出良好的热稳定性, 在 1 550 °C 退火 3 h 不会发生分解, 改善了单一磷酸锆陶瓷材料高温下热分解的缺陷。

3.4.5 高熵稀土硅酸盐

Ren 等^[72]制备了 $(Y_{0.25}Ho_{0.25}Er_{0.25}Yb_{0.25})_2SiO_5$, 其热膨胀系数从室温至 1 473 K 随着温度的升高而增加, 在 1 000 K 以上逐渐趋于稳定, 如图 13。Chen 等^[73]采用固相反应法制备了 $(Yb_{0.25}Y_{0.25}Lu_{0.25}Er_{0.25})_2SiO_5$ 陶瓷材料, 发现该种材料表现出良好的相稳定性和热膨

胀的各向异性, 并且通过控制材料在基体上的优先取向, 能够有效降低涂层与基底的失配。Wang 等^[74]制备了 $(Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Sc_{0.25})_2Si_2O_7$ 陶瓷材料, 实验中材料在 1 600 °C 烧结过程中, 在 5~15 h 的保温时间范围内几乎没有晶粒变化, 显示出良好的高温相稳定性, 在熔融 CMAS 腐蚀过程中, 表现出良好的抗 CMAS 腐蚀特性。Dong 等^[75]制备了 $(Yb_{0.2}Y_{0.2}Lu_{0.2}Sc_{0.2}Gd_{0.2})_2Si_2O_7$ 陶瓷材料, 该材料在 1 300 °C 以下具有较好的相稳定性, 其 CTE 与 SiC 基复合材料相近, 抗腐蚀能力也较为突出。

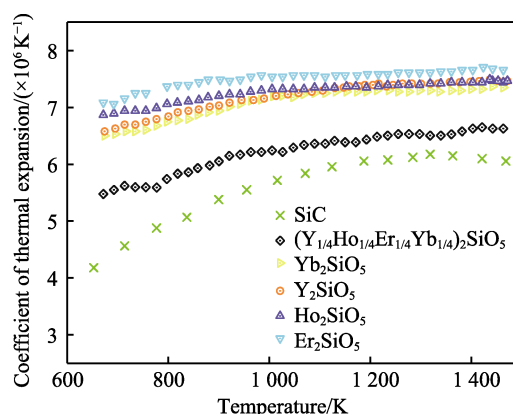


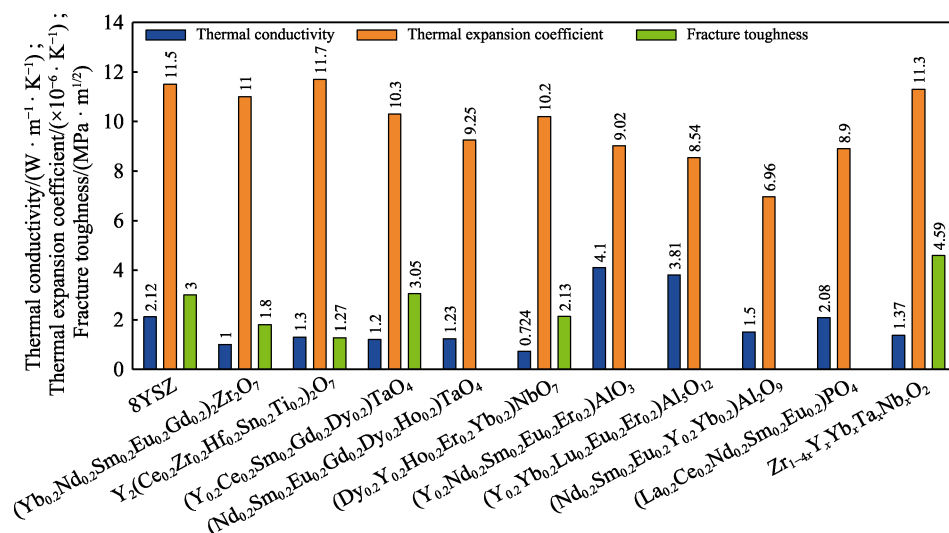
图 13 YHoErYb 在室温到 1 473 K 热膨胀系数图像^[72]

Fig.13 CTE of YHoErYb measured from room temperature to 1 473 K^[72]

3.4.6 高熵稀土氧化物

Yao 等^[76]通过高熵概念设计出了一种多组分氧化物 $Zr_{1-4x}Y_xYb_xTa_xNb_xO_2$ 陶瓷材料, 由于铁弹性和相变增韧机制, 新材料的断裂韧性得到了增强 ($4.59 MPa \cdot m^{1/2}$), 材料的热导率也较低 ($1.37 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (900 °C)), 热膨胀系数提高至 $11.3 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ (1 000 °C), 在 1 600 °C 时表现出了极好的高温热稳定性和耐 CMAS 腐蚀性。Sun 等^[77]制备了 $(5RE_{0.2})_2O_3$ (RE= Sm, Eu, Er, Lu, Y, Yb), 并研究了其相关性能, 材料的 CTE 与 Y_2O_3 和 Al_2O_3 接近, 热导率 ($5.1 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) 远低于 Y_2O_3 和 Al_2O_3 , 且具有良好的抗 CMAS 性能。Chen 等^[78]通过固态反应制备了 $(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})O_2$, 此材料具有低温多相与高温单相结构的可逆转变, 室温热导率为 $1.28 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 比 7YSZ 降低了 50%。Dudnik 等^[79]研究了在 ZrO_2 基陶瓷中掺杂多种稀土氧化物对性能的影响, 改性后的高熵陶瓷在热循环测试中表现良好, 较 YSZ 涂层有很大提升 (138 次)。

图 14^[56]列出了 8YSZ 涂层和几种高熵陶瓷涂层材料的性能参数。从图 14 中可以看出, 相比于 8YSZ, 绝大多数高熵陶瓷材料均有着更低的热导率, 其中高熵稀土锆酸盐表现最好, 而高熵稀土铝酸盐在这一方面则存在不足; 对比材料的 CTE, 高熵稀土氧化物、高熵稀土锆酸盐及铈酸盐与 8YSZ 相差较小, 而高熵磷酸盐和铝酸盐则表现欠佳; 从断裂韧性方面看, 高熵钽酸盐

图 14 几种高熵陶瓷材料的性能比较^[56]Fig.14 Comparison of the properties of several high entropy ceramic materials^[56]

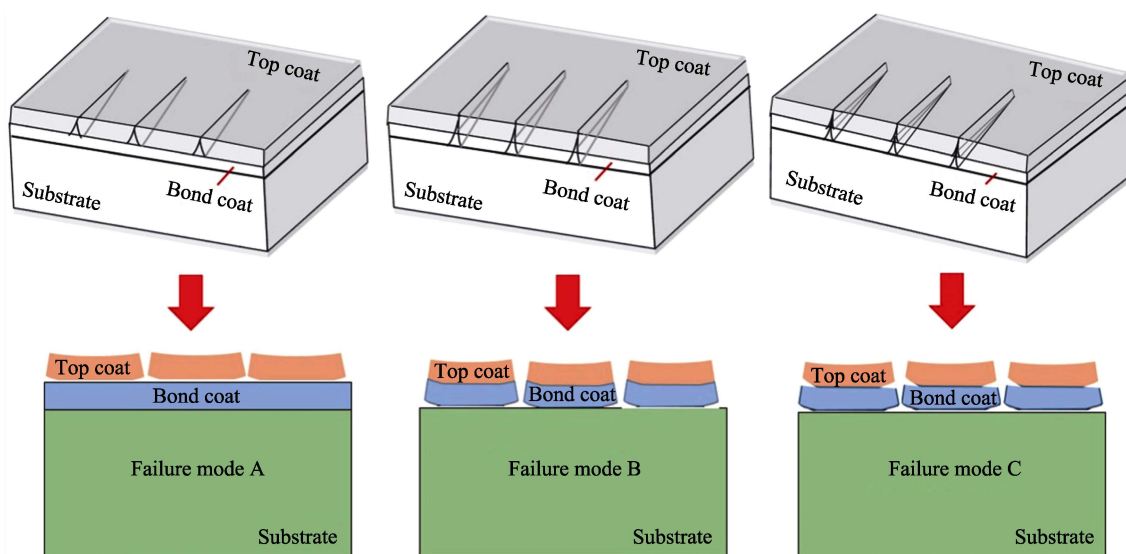
接近 8YSZ, 高熵稀土氧化物 $Zr_{1-4x}Y_xYb_xTa_xNb_xO_2$ 则明显优于 8YSZ。

将几种高熵陶瓷材料各自的优势和不足进行综合比较, 可见与 8YSZ 相比, 高熵陶瓷材料在高温相稳定性、抗烧结性以及某些热学性能方面均表现出较大的优势, 可以满足航空发动机热障涂层的使用需求。但也存在一些不足之处, 如高熵稀土钽酸盐其材料密度较大, 成本也较高, 不能作为热障涂层材料的首选; 而高熵稀土铝酸盐的 CTE 较高, 同时高温下会出现少量杂相; 高熵稀土锆酸盐的力学性能尚有不足, 其断裂韧性较差; 高熵稀土硅酸盐的 CTE 较小; 高熵稀土磷酸盐的熔点受其化学组成的偏移影响较大^[80], 并且与 Al_2O_3 结合性较差。断裂韧性较差, 可以通过设计采用铁弹增韧相的结构进行改善。综上

所述, 高熵稀土钽酸盐及高熵稀土氧化物将会是未来 TBC 新型材料的研究热点。

4 热障涂层失效机制

航空发动机叶片的工作环境非常复杂, 会受到高温、高压、高速粒子冲击、环境微粒侵蚀等多种因素的复合影响。并且由于热障涂层体系存在多个界面, 在服役过程中不同的外部条件会导致界面间产生多种涂层内应力, 导致热障涂层的失效。热障涂层的失效是一种三维断裂现象, 可以用平面应变的二维模型来表征, 如图 15 所示。数值分析和建模对 TBC 可靠性和耐久性方面的研究有很大帮助, 特别是有限元模型在研究 TBC 的隔热和断裂破坏时是非常有效的^[6]。

图 15 TBC 失效模式示意图^[6]Fig.15 Schematic diagram of failure modes of TBCs^[6]

4.1 TGO 失效

国内外诸多学者研究发现, 涂层失效的主要原因在于, 热障涂层各层材料间热膨胀系数存在较大差异, 容易产生较多的热应力和内部氧化层的过量生长^[81]。热障涂层中的粘结层在工作中会发生氧化反应, 形成以 Al_2O_3 为主的 TGO。随着工作时间的增加, TGO 会不断产生并逐渐累积, 由于 TGO 的热膨胀系数与基体相差较大, TGO 附近可产生高达 3~6 GPa 的压应力。在受到相邻界面的束缚时, TGO 将沿着垂直于界面的方向变形, 这会对相邻涂层施加较大的拉应力, 引起涂层内裂纹的出现。同时, 在涂层 TGO 界面处还会产生大量尖晶石等脆性相, 最终导致涂层脱落^[82]。

TGO 主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和混合氧化物 (Cr_2O_3 、NiO 和 $(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 尖晶石) 组成。键合层中氧化用的 Al 供应不足是形成混合氧化物的主要原因之一, 抑制混合氧化物的生成、减少混合氧化物的含量可以极大改善 TBC 的寿命^[83]。对于减少 TGO 的生成, 粘结层成分改性、扩散强化热处理和预氧化热处理是几种有效的方式。通过对 CoNiCrAlY 涂层进行扩散强化热处理, 涂层和基体间的结合强度有了明显的提高^[84]。

4.2 CMAS 及熔盐腐蚀

在航空发动机服役期间, 一种以 CaOMgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 (CMAS) 为主要成分的环境沉积物, 会影响涂层寿命, 随着工作温度的提高, 这种破坏还在逐渐增加。这些环境沉积物主要源于外部的自然环境, 如空气中的浮尘、工业烟尘、煤灰的排放等^[85]。这些微粒不足以对热障涂层产生机械冲击损伤, 但 CMAS 会沉积在叶片表面, 熔融的 CMAS 会渗入 APS 沉积的 YSZ 的孔隙或 EB-PVD 沉积的 YSZ 的柱间空间, 加速涂层烧结, 影响涂层服役寿命和承温能力, 并且由于 CMAS 沉积表面附近存在较大的热应力和 CMAS 的渗透作用, 在 TBC 表面以下会诱发平行于表面的面内裂纹^[6]。高温下, CMAS 与 YSZ 会发生反应, 尖端处 YSZ 将会发生相变, 从四方相变成单斜相, 导致体积膨胀、产生内应力、层间热不匹配, 使分层处产生裂纹和剥落^[86]。熔融的 CMAS 在冷却阶段会发生凝固, 导致陶瓷层应变能力的丧失, 而加速了 TBC 的失效。Li 等^[87]结合实验和数值模拟 (ABAQUS) 研究了 SPS TBC 在 CMAS 腐蚀下的力学性能。结果表明, CMAS 腐蚀对包括峰值应力在内的应力场有显著影响, 但对稳态温度场影响较小。应力峰值随保温时间的增加而增大, 增大了 TBC 破裂的可能性。此外, 在 CMAS 腐蚀过程中, TC/BC 界面处的应力发生了变化。

热腐蚀是指在高温氧化性气体环境中熔盐引起的腐蚀, 金属和合金表面覆盖一层盐膜。所涉及的熔盐主要为碱盐和碱土硫酸盐。熔盐会通过裂纹和孔隙

扩散到涂层中, 与粘结层发生反应。此外, 由于 YSZ 和渗透熔融沉积物之间的 CTE 不匹配, 可能会对涂层施加额外的应力。Jamali 等^[88]比较了等离子喷涂制备的传统 YSZ 涂层和纳米结构 YSZ 涂层的热腐蚀行为。结果表明, 纳米结构涂层与传统涂层相比, 具有更高的耐热腐蚀降解性能。

4.3 高温烧结

TBC 长期暴露在高温环境中会不可避免地发生涂层的烧结, 板间孔隙和板内裂纹将因此愈合, 涂层内部的孔隙决定了其应变容限, 且能够缓解涂层开裂, 烧结会使表层发生明显硬化, 导致涂层更易被破坏。表层的烧结也会使导热系数增加, 导致隔热性能发生明显退化。

热障涂层表面温度高于 1 200 °C 时 YSZ 层易发生高温烧结, 生成的 TGO 会发生蠕变, 导致相邻的柱状晶烧结在一起, 使柱状晶粗化而降低其强度^[89]。Krishnamurthy 等^[90]发现烧结会减少柱状晶内孔隙, 使涂层致密化, 降低涂层的应变容限。在相同时间下, 烧结温度越高, 涂层孔隙率会越低^[91]。Cheng 等^[92]通过梯度热循环实验对 TBC 的烧结行为进行了研究, 根据与 TGO/BC 界面的距离, 将涂层分为 3 个区域, 如图 16 所示。YSZ 涂层内部温度从 TC 到 BC 界面逐渐降低。从图 16b 可以看出, 涂层表面附近的微裂纹大多已经愈合, 烧结导致大量层状组织的消失, 原本层状结构的陶瓷涂层逐渐向致密结构发展。图 16c 区域由于温度较低, 该区域仍存在一些层状孔隙。图 16d 区域则仍保持层状结构, 存在着较多层状孔隙和

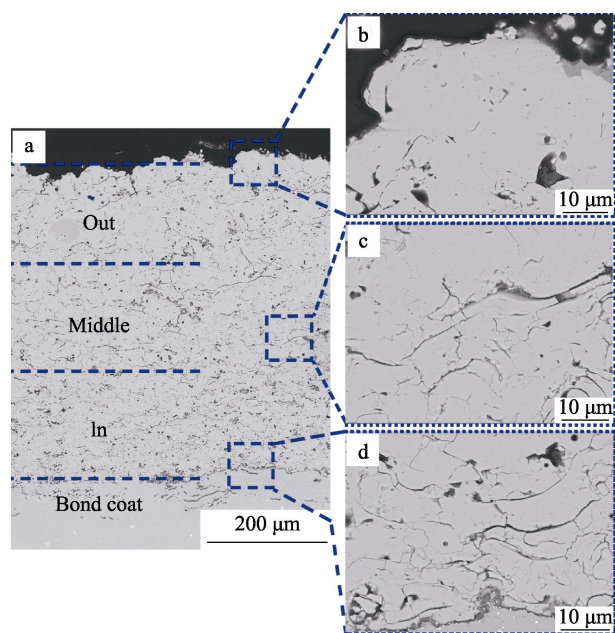


图 16 YSZ 涂层梯度热循环实验 (1 350 °C, 21 次) 后不同区域 SEM 图像^[92]

Fig.16 SEM images of different regions of YSZ after gradient thermal cycling experiments (21 cycles at 1 350 °C)^[92]

裂纹。3 个区域的孔隙率都有不同程度的降低, 其中“out”区域孔隙率由 $13.4 \pm 0.8\%$ 降低至 $7.3 \pm 1.0\%$, 降幅最大。

5 总结及展望

航空工业的发展势必会对航空发动机在轻量化、推重比、服役时间等方面不断提出新的更高的要求, 作为保护涡轮叶片的关键技术之一, 与热障涂层相关的各类研究至关重要。在服役过程中, TBC 是一个动态系统。在这一过程中, TBC 系统在组成、结晶相和微观结构方面不断发生变化。这些变化导致 TBC 在不同寿命时期的物理和机械性能发生改变。对热障涂层材料的改善开发, 以及涂层失效理论和模型的建立将是未来的研究热点。对热障涂层的研究应着重关注以下几个方面:

1) 粘结层。对粘结层材料的改善研究, 目前主要集中在多元素对 MCrAlY 和 NiAl 金属间化合物的掺杂改性, 对制备的粘结层进行改性工艺后处理, 以及对粘结层结构的调整。未来可以通过第一性原理计算, 开发新的粘结层材料体系, 同时粘结层的改性工艺以及新型结构制备工艺仍需进一步完善, 以满足大规模标准化生产的需要。

2) 陶瓷层。当前, YSZ 及其改性涂层的研究对其性能的提升已经逐渐逼近极限。为了满足航空工业的需求, 新型涂层材料的开发势在必行。新材料体系应当具有较低的杨氏模量和热导率, 较大的平均原子质量, 点缺陷的随机分布相对较低, 具有较高的密度。目前研究较多的有 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物 ($\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)、钙钛矿氧化物, 以及一些高熵陶瓷材料, 纳米结构材料因其较低的热导率备受关注。此外, 还需对其制备工艺进行完善。

3) 失效理论、模型的建立。热障涂层工作过程中会发生多种不同的失效, 对涂层失效机理的深入研究对优化涂层设计、建立涂层性能评价体系有很大帮助。数值分析和有限元模拟对研究 TBC 失效有重要意义。

参考文献:

- [1] 薛召露, 郭洪波, 宫声凯, 等. 新型热障涂层陶瓷隔热层材料[J]. 航空材料学报, 2018, 38(2): 10-20.
XUE Zhao-lu, GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, et al. Novel Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(2): 10-20.
- [2] 张晓峰. EB-PVD 沉积 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 热障涂层研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2014.
ZHANG Xiao-feng. The Study of $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coating by EB-PVD[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2014.
- [3] 唐荣荣. 等离子喷涂 8YSZ 热障涂层的性能及工艺参数研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
TANG Rong-rong. Research on Properties and Process Parameters of Plasma Sprayed 8YSZ Thermal Barrier Coating[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019.
- [4] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEER D. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 1-10.
- [5] PAKSERESHT A, SHARIFIANJAZI F, ESMAEILKHANIAN A, et al. Failure Mechanisms and Structure Tailoring of YSZ and New Candidates for Thermal Barrier Coatings: A Systematic Review[J]. Materials & Design, 2022, 222: 111044.
- [6] 杨宏波, 刘朝辉, 丁逸栋, 等. 热障涂层的制备工艺及研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(14): 786-791.
YANG Hong-bo, LIU Zhao-hui, DING Yi-dong, et al. Preparation Technologies and Research Progress of Thermal Barrier Coatings[J]. Electroplating & Finishing, 2017, 36(14): 786-791.
- [7] 吴硕, 赵远涛, 李文戈, 等. 氧化锆基双陶瓷层热障涂层表层材料研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 101-108.
WU Shuo, ZHAO Yuan-tao, LI Wen-ge, et al. Research Progress on Top Coating Materials of Thermal Barrier Coatings with Double-Ceramic-Layer Based on Zirconia [J]. Surface Technology, 2020, 49(9): 101-108.
- [8] SONG D, SONG T, PAIK U, et al. Improvement in Hot Corrosion Resistance and Chemical Stability of YSZ by Introducing a Lewis Neutral Layer on Thermal Barrier Coatings[J]. Corrosion Science, 2020, 173: 108776.
- [9] WANG Ya-jun, MA Xin-xin, MA Rui, et al. Influence of Amorphous Phase in $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ on Properties of $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ /YSZ Thermal Barrier Coatings[J]. Ceramics International, 2021, 47(7): 9188-9193.
- [10] KARAOGLANLI A C, DOLEKER K M, OZGURLUK Y. Interface Failure Behavior of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ), $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, YSZ/ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and YSZ/ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coatings (TBCS) in Thermal Cyclic Exposure[J]. Materials Characterization, 2020, 159: 110072.
- [11] FROMMHERZ M, SCHOLZ A, OECHSNER M, et al. Gadolinium Zirconate/YSZ Thermal Barrier Coatings: Mixed-Mode Interfacial Fracture Toughness and Sintering Behavior[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286: 119-128.
- [12] MAHADE S, ZHOU Da-peng, CURRY N, et al. Tailored Microstructures of Gadolinium Zirconate/YSZ Multi-Layered Thermal Barrier Coatings Produced by Suspension Plasma Spray: Durability and Erosion Testing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 264: 283-294.
- [13] WANG Lin, ZHANG Cheng, AGARWAL A, et al.

- Fabrication and Characterization of Functionally Graded Materials Ta₁₀W-YSZ by SPS[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 93: 105348.
- [14] CHEN Y, ZHAO X, BAI M, et al. A Mechanistic Understanding on Rumpling of a NiCoCrAlY Bond Coat for Thermal Barrier Coating Applications[J]. *Acta Materialia*, 2017, 128: 31-42.
- [15] MENG Guo-hui, LIU Hong, LIU Mei-jun, et al. Large-Grain A-Al₂O₃ Enabling Ultra-High Oxidation-Resistant MCrAlY Bond Coats by Surface Pre-Agglomeration Treatment[J]. *Corrosion Science*, 2020, 163: 108275.
- [16] EBACH-STAHN A, SCHULZ U, SWADZBA R, et al. Lifetime Improvement of EB-PVD 7YSZ TBCS by Doping of Hf or Zr in NiCoCrAlY Bond Coats[J]. *Corrosion Science*, 2021, 181: 109205.
- [17] GHADAMI F, SABOUR ROUH AGHDAM A, ZAKERI A, et al. Synergistic Effect of CeO₂ and Al₂O₃ Nanoparticle Dispersion on the Oxidation Behavior of MCrAlY Coatings Deposited by HVOF[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(4): 4556-4567.
- [18] 赵晓峰, 李玲, 张晗, 等. 热障涂层高熵合金粘结层材料研究进展[J]. *金属学报*, 2022, 58(4): 503-512.
- ZHAO Xiao-feng, LI Ling, ZHANG Han, et al. Research Progress in High-Entropy Alloy Bond Coat Material for Thermal Barrier Coatings[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2022, 58(4): 503-512.
- [19] FAN Xi-zhi, ZHU Ling, HUANG Wen-zhi. Investigation of NiAl Intermetallic Compound as Bond Coat for Thermal Barrier Coatings on Mg Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 617-626.
- [20] HAMADI S, BACOS M P, POULAIN M, et al. Oxidation Resistance of a Zr-Doped NiAl Coating Thermochemically Deposited on a Nickel-Based Superalloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204(6-7): 756-760.
- [21] TOLPYGO V K, CLARKE D R. Surface Rumpling of a (Ni, Pt)Al Bond Coat Induced by Cyclic Oxidation[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(13): 3283-3293.
- [22] HAYNES J A, UNOCIC K A, LANCE M J, et al. Influences of Superalloy Composition and Pt Content on the Oxidation Behavior of Gamma-Gamma Prime NiPtAl Bond Coatings[J]. *Oxidation of Metals*, 2016, 86(5-6): 453-481.
- [23] JIANG Cheng-yang, LI Shuai, LIU He, et al. Effect of Hf Addition in (Ni, Pt)Al Bond Coat on Thermal Cycling Behavior of a Thermal Barrier Coating System at 1100 °C [J]. *Corrosion Science*, 2020, 166: 108424.
- [24] XU Yan-jie, GUO Xiao-jie, LIN Chu-cheng, et al. Thermal Properties and Microstructures Analysis of YSZ and YSZ-Al₂O₃ Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2020, 29(4): 574-581.
- [25] FAN W, WANG Z Z, BAI Y, et al. Improved Properties of Scandia and Yttria Co-Doped Zirconia as a Potential Thermal Barrier Material for High Temperature Applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(13): 4502-4511.
- [26] 曹书光, 郭文荣, 谢敏, 等. Sc₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 陶瓷材料热物理性能[J]. *材料导报*, 2016, 30(8): 69-71, 83.
- CAO Shu-guang, GUO Wen-rong, XIE Min, et al. Thermal Physical Properties of Sc₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ Ceramic [J]. *Materials Review*, 2016, 30(8): 69-71, 83.
- [27] LOGHMAN-ESTARKI M R, SHOJA RAZAVI R, JAM-ALI H, et al. Effect of Scandia Content on the Thermal Shock Behavior of SYSZ Thermal Sprayed Barrier Coatings[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(9): 11118-11125.
- [28] 李其连, 刘怀菲. 等离子喷涂 Sc₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 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 Qi-lian, LIU Huai-fei. Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Sc₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ TBCS[J]. *Thermal Spray Technology*, 2016, 8(1): 17-24.
- [29] 宋闪光, 王伟, 谭世磊, 等. 稀土掺杂 Nd₂O₃ 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 Shan-guang, WANG Wei, TAN Shi-lei, et al. Effect of Rare Earth Doped with Nd₂O₃ on Microstructure and Properties of YSZ/(Ni, Al) Composite Coatings[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(10): 49-55.
- [30] WANG Yi-xiong, ZHOU Chun-gen. Effect of Gd₂O₃ on the Microstructure and Thermal Properties of Nanostructured Thermal Barrier Coatings Fabricated by Air Plasma Spraying[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2016, 26(4): 362-367.
- [31] WANG Yi-xiong, ZHOU Chun-gen. Hot Corrosion Behavior of Nanostructured Gd₂O₃ Doped YSZ Thermal Barrier Coating in Presence of Na₂SO₄ + V₂O₅ Molten Salts[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27(4): 507-513.
- [32] MOCK C, WALOCK M J, GHOSH A, et al. Adhesion Behavior of Calcia-Magnesia-Alumino-Silicates on Gadolinia-Yttria-Stabilized Zirconia Composite Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of Materials Research*, 2020, 35(17): 2335-2345.
- [33] LIU huai fei, XIONG Xiang, WANG ya lei. Phase Stability and Thermal Conductivity of La₂O₃, Y₂O₃ Stabilized ZrO₂ Ceramic for Thermal Barrier Coating Application[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1033-1034: 907-911.
- [34] 毛征宇, 徐健建, 颜建辉. 稀土 La₂O₃ 对 Y₂O₃-ZrO₂ 烧结行为和力学性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2015, 44(2):

- 62-65.
MAO Zheng-yu, XU Jian-jian, YAN Jian-hui. Effect of Rare Earth La_2O_3 on Sintering Behavior and Mechanical Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [J]. Hot Working Technology, 2015, 44(2): 62-65.
- [35] RAGHAVAN S. Thermal Properties of Zirconia Co-Doped with Trivalent and Pentavalent Oxides[J]. Acta Materialia, 2001, 49(1): 169-179.
- [36] SCHMITT M P, RAI A K, BHATTACHARYA R, et al. "Multilayer Thermal Barrier Coating (TBC) Architectures Utilizing Rare Earth Doped YSZ and Rare Earth Pyrochlores"[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251: 56-63.
- [37] ZHOU Shui-liang, SHEN Shao-bo, FANG Xiao-hong, et al. An Accurate and Rapid Method to Compare Thermal Insulation Capacity of Nine Gd-Yb-YSZ Coatings[J]. Ceramics International, 2019, 45(16): 19910-19917.
- [38] GUO Lei, GUO Hong-bo, GONG Sheng-kai, et al. Improvement on the Phase Stability, Mechanical Properties and Thermal Insulation of Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 by Gd_2O_3 and Yb_2O_3 Co-Doping[J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 9009-9015.
- [39] GUO Lei, ZHANG Cheng-long, LI Ming-zhu, et al. Hot Corrosion Evaluation of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ Co-Doped Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 Thermal Barrier Oxides Exposed to $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ Molten Salt[J]. Ceramics International, 2017, 43(2): 2780-2785.
- [40] SUN Lei-lei, GUO Hong-bo, PENG Hui, et al. Influence of Partial Substitution of Sc_2O_3 with Gd_2O_3 on the Phase Stability and Thermal Conductivity of Sc_2O_3 -Doped ZrO_2 [J]. Ceramics International, 2013, 39(3): 3447-3451.
- [41] 李其连, 杨伟华, 李淑青. 等离子喷涂 Sc_2O_3 、 Gd_2O_3 和 Y_2O_3 复合稳定 ZrO_2 热障涂层相稳定性及导热性研究[J]. 热喷涂技术, 2013, 5(2): 26-30.
LI Qi-lian, YANG Wei-hua, LI Shu-qing. Phase Stability and Thermal Conductivity of Plasma Sprayed Scandia, Gadolinia, Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coating[J]. Thermal Spray Technology, 2013, 5(2): 26-30.
- [42] SONG D, SONG T, PAIK U, et al. Hot-Corrosion Resistance and Phase Stability of $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ Costabilized Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings Against $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ Molten Salts[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 400: 126197.
- [43] 吴煦, 牟仁德, 王开军. 三元共掺杂对 YSZ 热障涂层热物理性能的影响[J]. 航空材料学报, 2019, 39(2): 49-54.
WU Xu, MU Ren-de, WANG Kai-jun. Influence of Ternary Co-Doping on Thermo-Physical Properties of YSZ Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(2): 49-54.
- [44] 陈东, 王全胜, 柳彦博. 多元稀土掺杂 ZrO_2 粉末制备与涂层性能研究[J]. 热喷涂技术, 2016, 8(3): 24-29.
CHEN Dong, WANG Quan-sheng, LIU Yan-bo. Preparation and Properties of Rare Earth Oxides Co-Doped Zirconia Application for Thermal Barrier Coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2016, 8(3): 24-29.
- [45] 何明涛, 孟惠民, 王宇超, 等. 新型热障涂层材料及其制备技术的研究与发展[J]. 粉末冶金技术, 2019, 37(1): 62-67.
HE Ming-tao, MENG Hui-min, WANG Yu-chao, et al. Research and Development of Advanced Thermal Barrier Coating Materials and Preparation Technology[J]. Powder Metallurgy Technology, 2019, 37(1): 62-67.
- [46] 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.
- [47] DOLEKER K M, KARAOGLANLI A C. Comparison of Oxidation Behavior of YSZ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coatings (TBCS)[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 318: 198-207.
- [48] ZHAO F A, XIAO H Y, BAI X M, LIU Z J, ZU X T, Effects of Doping Yb^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Hf^{4+} , Ce^{4+} Cations on the Mechanical Properties, Thermal Conductivity, and Electronic Structures of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 776, 306.
- [49] 项建英, 陈树海, 黄继华, 等. 等离子喷涂 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 热障涂层的抗热震性能[J]. 金属学报, 2012, 48(8): 965-970.
XIANG Jian-ying, CHEN Shu-hai, HUANG Ji-hua, et al. Thermal Shock Resistance of $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coating Prepared by Atmospheric Plasma Spraying[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2012, 48(8): 965-970.
- [50] 李英杰, 马文, 黄威, 等. 等离子喷涂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SrZrO}_3$ 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 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-SrZrO}_3$ Composite Ceramic Coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(2): 555-560.
- [51] LIU Yu-chen, LIU Bin, XIANG Hui-min, et al. Theoretical Investigation of Anisotropic Mechanical and Thermal Properties of ABO_3 ($A=\text{Sr}, \text{Ba}$; $B=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) Perovskites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(8): 3527-3540.
- [52] EJAZ N, ALI L, AHMAD A, et al. Thermo-Physical Properties Measurement of Advanced TBC Materials with Pyrochlore and Perovskite Structures[J]. Key Engineering Materials, 2018, 778: 236-244.

- [53] SCHLEGEL N, SEBOLD D, SOHN Y J, et al. Cycling Performance of a Columnar-Structured Complex Perovskite in a Temperature Gradient Test[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015, 24(7): 1205-1212.
- [54] MA Wen, WANG Dong-xing, DONG Hong-ying, et al. Double Rare-Earth Oxides Co-Doped Strontium Zirconate as a New Thermal Barrier Coating Material[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22(2-3): 104-109.
- [55] 马伯乐, 马文, 黄威, 等. 大气等离子喷涂 SrZrO_3 热障涂层工艺与性能的研究[J]. *装备环境工程*, 2019, 16(1): 17-23.
- MA Bo-le, MA Wen, HUANG Wei, et al. Process and Properties of SrZrO_3 Thermal Barrier Coating Prepared by Atmospheric Plasma Spray[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2019, 16(1): 17-23.
- [56] 罗学维, 徐春辉, 段帅帅, 等. 高熵热障涂层陶瓷材料研究进展[J]. *航空制造技术*, 2022, 65(3): 82-91.
- LUO Xue-wei, XU Chun-hui, DUAN Shuai-shuai, et al. Research Progress of High-Entropy Thermal Barrier Coatings Ceramic Materials[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2022, 65(3): 82-91.
- [57] GAO M C, YE H J W, LIAW P K, et al. High-entropy alloys: fundamentals and applications[M].
- [58] WANG Jun, WU Fu-shuo, ZOU Ruo-an, et al. High-Entropy Ferroelastic Rare-Earth Tantalite Ceramic: $(\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})\text{TaO}_4$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(11): 5873-5882.
- [59] ZHAO Zhao, CHEN Chen, XIANG Xiang, et al. High Entropy Defective Fluorite Structured Rare-Earth Niobates and Tantalates for Thermal Barrier Applications[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(3): 303-311.
- [60] ZHU Jia-tong, MENG Xuan-yu, XU Jie, et al. Ultra-Low Thermal Conductivity and Enhanced Mechanical Properties of High-Entropy Rare Earth Niobates $(\text{RE}_3\text{NbO}_7, \text{RE} = \text{Dy, Y, Ho, Er, Yb})$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1): 1052-1057.
- [61] 汪俊, 种晓宇, 冯晶, 等. 高熵铁弹性稀土钽酸盐热障涂层材料: $(\text{Y}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{TaO}$ [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1481-1488.
- WANG Jun, CHONG Xiao-yu, FENG Jing, et al. High-Entropy Ferroelastic Rare-Earth Tantalate Thermal Barrier Coating Material: $(\text{Y}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{TaO}_4$ [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(6): 1481-1488.
- [62] ZHAO Zi-fan, CHEN Heng, XIANG Hui-min, et al. High-Entropy $(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{AlO}_3$: A Promising Thermal/Environmental Barrier Material for Oxide/Oxide Composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 47: 45-51.
- [63] CHEN Heng, ZHAO Zi-fan, XIANG Hui-min, et al. High Entropy $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: A Novel High Temperature Stable Thermal Barrier Material[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 48: 57-62.
- [64] ZHAO Zi-fan, XIANG Hui-min, CHEN Heng, et al. High-Entropy $(\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ with Good High Temperature Stability, Low Thermal Conductivity, and Anisotropic Thermal Expansivity[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(5): 595-605.
- [65] LI Fei, ZHOU Lin, LIU Ji-Xuan, LIANG Yong-cheng, ZHANG Guo-Jun. High-entropy Pyrochlores with Low Thermal Conductivity for Thermal Barrier Coating Materials[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(04): 576-582.
- [66] CONG Long-kang, LI Wei, WANG Jian-cheng, et al. High-Entropy $(\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ Ceramic: A Promising Thermal Barrier Coating Material[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 101: 199-204.
- [67] ZHAO Zi-fan, CHEN Heng, XIANG Hui-min, et al. $(\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Lu}_{0.25})_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_2\text{O}_7$: A Defective Fluorite Structured High Entropy Ceramic with Low Thermal Conductivity and Close Thermal Expansion Coefficient to Al_2O_3 [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 39: 167-172.
- [68] ZHOU Lin, LI Fei, LIU Ji-Xuan, et al. High-entropy Thermal Barrier Coating of Rare-earth Zirconate: A Case Study on $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Prepared by Atmospheric Plasma Spraying[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 5731-5739.
- [69] HE Jun-jie, HE Guo, LIU Jing, et al. New Class of High-Entropy Defect Fluorite Oxides $\text{RE}_2(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Y, Ho, Er, or Yb}$) as Promising Thermal Barrier Coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(12): 6080-6086.
- [70] ZHAO Zi-fan, CHEN Heng, XIANG Hui-min, et al. $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{PO}_4$: A High-Entropy Rare-Earth Phosphate Monazite Ceramic with Low Thermal Conductivity and Good Compatibility with Al_2O_3 [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(12): 2892-2896.
- [71] ZHAO Zi-fan, XIANG Hui-min, DAI Fu-zhi, et al. $(\text{TiZrHf})\text{P}_2\text{O}_7$: An Equimolar Multicomponent or High Entropy Ceramic with Good Thermal Stability and Low Thermal Conductivity[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(10): 2227-2231.
- [72] REN Xiao-min, TIAN Zhi-lin, ZHANG Jie, et al. Equiatomic Quaternary $(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ Silicate: A Perspective Multifunctional Thermal and Environmental Barrier Coating Material[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 168: 47-50.
- [73] CHEN Heng, XIANG Hui-min, DAI Fu-zhi, et al. High Entropy $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25})_2\text{SiO}_5$ with Strong Anisotropy

- in Thermal Expansion[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 36: 134-139.
- [74] WANG Xu, CHENG Ming-hao, XIAO Guo-zheng, et al. Preparation and Corrosion Resistance of High-Entropy Disilicate ($\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Sc}_{0.25}$) Si_2O_7 Ceramics[J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109786.
- [75] DONG Y, REN K, LU Y H, et al. High-entropy Environmental Barrier Coating for the Ceramic Matrix Composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(7): 2574-2579.
- [76] YAO Yao, YANG Fan, ZHAO Xiao-feng. Multicomponent High-Entropy Zr-Y-Yb-Ta-Nb-O Oxides for Next-Generation Thermal Barrier Coating Applications[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(1): 35-43.
- [77] SUN Ya-nan, XIANG Hui-min, DAI Fu-zhi, et al. Preparation and Properties of CMAS Resistant Bixbyite Structured High-Entropy Oxides RE_2O_3 (RE = Sm, Eu, Er, Lu, Y, and Yb): Promising Environmental Barrier Coating Materials for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composites[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10(3): 596-613.
- [78] CHEN Ke-pi, PEI Xin-tong, TANG Lei, et al. A Five-Component Entropy-Stabilized Fluorite Oxide[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(11): 4161-4164.
- [79] DUDNIK O V, LAKIZA S M, GRECHANYUK I M, et al. High-Entropy Ceramics for Thermal Barrier Coatings Produced from ZrO_2 Doped with Rare-Earth Metal Oxides[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2021, 59(9-10): 556-563.
- [80] 刘嘉航, 吕哲, 周艳文, 等. 热障涂层先进陶瓷材料研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 42-52.
- LIU Jia-hang, LYU Zhe, ZHOU Yan-wen, et al. Research Progress of Advanced Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 42-52.
- [81] GUO Hong-bo, CUI Yong-jing, PENG Hui, et al. Improved Cyclic Oxidation Resistance of Electron Beam Physical Vapor Deposited Nano-Oxide Dispersed B-NiAl Coatings for Hf-Containing Superalloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(4): 1440-1446.
- [82] 韦静静. 热障涂层表层的力学性能、开裂机理及失效检测[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- WEI Jing-jing. Mechanical Properties, Cracking Mechanism and Cracking Detection of the Top-coat in Thermal Barrier Coating System[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [83] ZHANG Bang-yan, MENG Guo-hui, YANG Guan-jun, et al. Dependence of Scale Thickness on the Breaking Behavior of the Initial Oxide on Plasma Spray Bond Coat Surface during Vacuum Pre-Treatment[J]. Applied Surface Science, 2017, 397: 125-132.
- [84] MENG Guo-hui, ZHANG Bang-yan, LIU Hong, et al. Vacuum Heat Treatment Mechanisms Promoting the Adhesion Strength of Thermally Sprayed Metallic Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 344: 102-110.
- [85] 杨姗姗, 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.
- [86] 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.
- [87] LI Dong-xu, JIANG Peng, GAO Ren-heng, et al. Experimental and Numerical Investigation on the Thermal and Mechanical Behaviours of Thermal Barrier Coatings Exposed to CMAS Corrosion[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10(3): 551-564.
- [88] JAMALI H, MOZAFARINIA R, SHOJA-RAZAVI R, et al. Comparison of Hot Corrosion Behaviors of Plasma-Sprayed Nanostructured and Conventional YSZ Thermal Barrier Coatings Exposure to Molten Vanadium Pentoxide and Sodium Sulfate[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(2): 485-492.
- [89] 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.
- [90] KRISHNAMURTHY R, SROLOVITZ D J. Sintering and Microstructure Evolution in Columnar Thermal Barrier Coatings[J]. Acta Materialia, 2009, 57(4): 1035-1048.
- [91] 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, 30.
- 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, 30.
- [92] CHENG Bo, ZHANG Yu-ming, YANG Ning, et al. Sintering-Induced Delamination of Thermal Barrier Coatings by Gradient Thermal Cyclic Test[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(5): 1820-1830.

责任编辑: 马梦瑶