



高温热障涂层材料研究进展

汪俊¹, 张宇轩¹, 种晓宇¹, 张志彬², 梁秀兵², 冯晶¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093;

2. 中国人民解放军军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071)

摘要: 超高温、高隔热、长寿命热障涂层材料的研制已成为高温热防护涂层领域的研究热点。概述了常用热障涂层材料和典型潜在热障涂层材料的热力学性能, 综述了其优点和不足。此外, 本工作研究了稀土钽酸盐 RETaO_4 在1400 °C时的抗CMAS腐蚀性能, 同时利用交流阻抗仪测试 YTaO_4 和YSZ在600~900 °C的电导率, 并研究了 YTaO_4 涂层系统中热生长氧化物(TGO)的生长速率。结果表明: 与YSZ相比, RETaO_4 具有较强的抗CMAS腐蚀性能和较低的氧离子电导率, 降低了黏结层的氧化速率和TGO的生长速率。最后, 展望了TBC未来的发展方向: 氧绝缘性和氧离子的传输机理、涂层结构优化、抗CMAS腐蚀和高温相稳定性。

关键词: 热障涂层; 热力学性能; 稀土钽酸盐; 抗CMAS腐蚀; 氧离子电导率

文章编号: 1004-0609(2022)-12-3758-22

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

引文格式: 汪俊, 张宇轩, 种晓宇, 等. 高温热障涂层材料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(12): 3758–3779. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42779

WANG Jun, ZHANG Yu-xuan, CHONG Xiao-yu, et al. Research progress of high-temperature thermal barrier coating materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(12): 3758–3779. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42779

随着航空发动机、燃气轮机、火箭发动机和高超声速飞行器等大国重器性能需求的不断提升, 超高温、高隔热、长寿命热障涂层的研制已成为高温热防护涂层领域的研究热点^[1-2]。镍基单晶高温合金和陶瓷基复合材料(Ceramic matrix composite, CMC)是制造发动机叶片的高温结构材料, 然而, 镍基单晶高温合金的使用温度不超过1150 °C, 已接近承温极限, CMC在高温下使用时面临严重的氧化和水汽腐蚀等问题^[3-4]。目前, 高温结构材料、高效叶片冷却技术和热障涂层(thermal barrier

coatings, TBCs)被列为航空发动机制造的三大关键技术^[5], 相比于高温结构材料和高效叶片冷却技术, 采用热障涂层技术是目前提高航空发动机、燃气轮机、火箭发动机和高超声速飞行器推重比和热效率的有效途径。与其他的功能涂层相比, 热障涂层具有三个显著的特点^[3, 6-7]: 1) 结构最复杂, 涂层存在金属/金属、金属/陶瓷以及陶瓷/陶瓷多个界面, 在高温服役过程中, 由于扩散、氧化、相变、烧结等复杂的物理和化学变化, 引起涂层界面结构、成分、应力以及性能发生变化; 2) 服役环境最

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91960103); 云南省稀贵金属材料基因工程项目(202102AB080019); 云南省基础研究计划资助项目(202101AW070011)

收稿日期: 2021-12-13; **修订日期:** 2022-01-20

通信作者: 种晓宇, 教授, 博士; 电话: 15887232546; E-mail: chongxiaoyu007@163.com

梁秀兵, 研究员, 博士; E-mail: liangxb_d@163.com

恶劣,发动机叶片TBCs必须经受高温、热机疲劳、化学腐蚀、冲刷和烧蚀等复杂载荷作用;3)性能要求最苛刻,TBCs要求在复杂发动机环境下具有良好的隔热、耐腐蚀、力学和化学稳定等性能。由此可知热障涂层对材料具有非常严格的要求,目前只有极少数材料基本满足要求,并且很难满足当前高推重比、高效率、低油耗和长寿命发动机的需求^[8-9]。

从热障涂层的功能以及与整个体系的相容性出发,要求热障涂层材料应当具备以下性能:1)低热导率^[10],热导率是热障涂层材料的主导因素,在相同条件下,涂层的热导率越低,传热越慢,隔热效果越明显,越有利于提高服役温度和服役寿命。2)与基体相匹配的热膨胀系数^[11],热障涂层材料与合金基体以及黏结层热膨胀系数失配,产生界面热应力是热障涂层失效的原因之一。各类高温合金的热膨胀系数大多在 $13\times 10^{-6}\sim 18\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ (1200℃)之间^[12],然而,氧化物材料的热膨胀系数较低,现役热障涂层材料YSZ的热膨胀系数 $10\times 10^{-6}\sim 11\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$,因此需要提升热障涂层材料的热膨胀系数,使涂层与合金基体的热膨胀系数相匹配,POLLOCK等^[13]开发了致密、耐高温、抗氧化,减缓热生长氧化物(TGO)生长速度的黏结层,从而在一定程度上提高了涂层与基体间的相容性。3)高熔点,热障涂层作为高温合金的热防护涂层,直接接触高温燃气,而航空发动机的燃气温度都在1500℃以上,将来的燃气温度可能会超过2000℃。虽然冷却气膜降低了一部分热量,但是热障涂层表面的温度仍然超过1200℃,面对如此高的温度,热障涂层材料必须具有较高的熔点,保证其不会融化、变形,而且仍然能够具有稳定的结构和良好的机械强度,以保护高温合金部件正常运行,目前所研究的热障涂层材料的熔点一般都在2000℃以上^[14],满足热障涂层高熔点的要求。4)低弹性模量,较低的弹性模量可以为热障涂层带来更高的应变容忍度,有效地缓解由于热冲击,热膨胀失配,热循环等原因引起的应力^[15-16]。5)抗腐蚀性,由于燃料杂质(Na、S、V、Pb及P)、CMAS成分(CaO、MgO、 Al_2O_3 及 SiO_2)及空气中的氧离子会渗透涂层,腐蚀金属黏结层和基体,因此,热障涂层材料需要较强的抗氧化腐蚀性、抗CMAS腐蚀、耐盐雾腐蚀和耐燃料杂质腐蚀的性能^[17]。6)高温稳定性,

热障涂层需要较高的相变温度或无相变发生,以避免相变产生的体积差导致涂层的剥落^[18]。7)低烧结速率,热障涂层在长时间高温服役过程中,不可避免发生气孔的烧结,致密度提高,热导率上升,影响涂层隔热性能和服役寿命,因此热障涂层材料还应具有较低的物质迁移速率,使其在高温下能够长久保持原有的气孔率和相组成^[19]。8)优异的高温断裂韧性^[20],在高温服役过程中,热障涂层材料需要具有较高的高温断裂韧性,以降低裂纹扩展速率,防止其开裂。

数百种不同类型的涂层用于保护各种结构工程材料免受腐蚀、磨损和侵蚀,并提供润滑和热绝缘性。在所有这些中,热障涂层(TBC)具有最复杂的结构,可在飞机和工业燃气涡轮发动机最苛刻的高温环境中运行,可将涡轮和发动机部件与热气流隔离,并提高这些发动机的耐用性和能源效率^[21]。YSZ和 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是较为广泛使用的热障涂层材料,但温度高于1200℃时,YSZ会出现相变、应变容限降低以及热导率偏高等热物理性能和力学性能的退化,最终导致涂层失效; $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 存在着热膨胀系数小、断裂韧性低、与TGO的高温化学相容性差、涂层制备过程中化学成分严重偏析等问题,并且,随着温度升高,光子辐射传热越显著,高温隔热性能下降幅度越大;然而,稀土钽酸盐(RETaO_4)具有低热导率、低弹性模量、高温断裂韧性、对氧离子绝缘和抗CMAS腐蚀等优异的综合性能,可以弥补诸多热障涂层材料的不足,有望成为新一代超高温热障涂层材料(TBCs)。本文主要综述了目前常见的热障涂层材料及较为典型的潜在热障涂层材料,其主要热学及力学性能参数^[22-66]如表1所示,并对其今后的发展趋势进行了总结和展望,以期对热障涂层材料的研究提供参考。

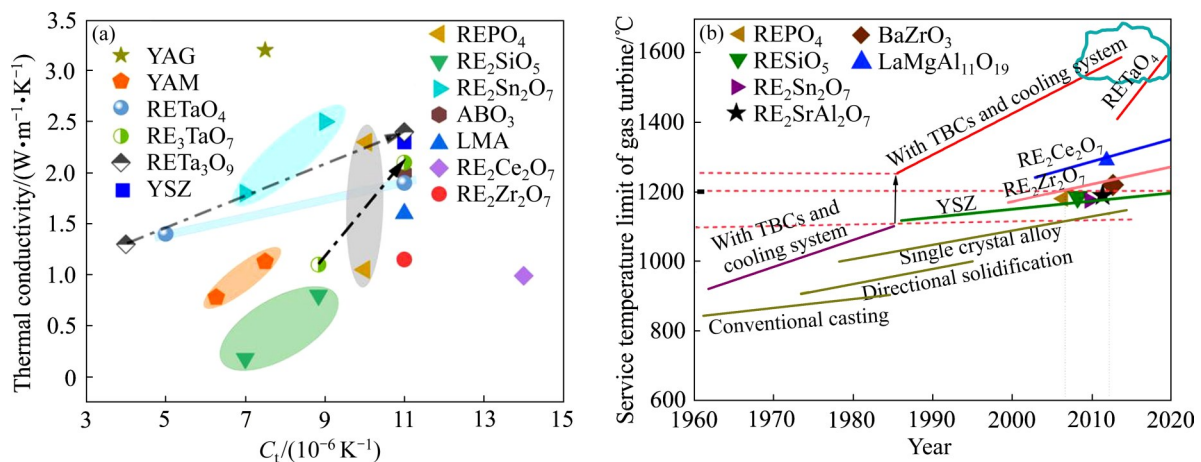
1 热障涂层材料(TBC)的研究进展

热障涂层的主要作用是为航空发动机及燃气轮机高温结构件提供热屏蔽层,以提高其耐受温度和服役寿命^[2]。目前研究较多的热障涂层材料主要有常用热障涂层材料:氧化钇稳定氧化锆(YSZ)及其改性材料、稀土锆酸盐($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$);典型潜在热障涂层材料:稀土钽酸盐(RETaO_4 、 RE_3TaO_7 以及 RETa_3O_9)、稀土六铝酸盐($\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$)、稀土铈

表1 典型高温热障涂层的主要热学及力学性能参数^[22-66]**Table 1** Main thermal and mechanical properties parameters of typical high-temperature thermal barrier coatings^[22-66]

TBCs	$T_m/^\circ\text{C}$	$k/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$C_t/(\text{K}^{-1})$ (10^{-6}K^{-1})	$T_p/^\circ\text{C}$	H_v/GPa	E/GPa	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
YSZ	2700 ^[22]	2.3@800 $^\circ\text{C}$ ^[23-24]	11.0 ^[25]	1170 ^[26]	10–14 ^[27]	210–250 ^[27]	0.1 ^[28]
$\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	2283– 2570 ^[29]	1.3–2.1@800– 1200 $^\circ\text{C}$ ^[30-31]	8.8–11 ^[30-31]	–	9.5–10.3 ^[32]	164–186 ^[32]	0.016 ^[33]
RETaO_4	–	1.4–1.9@900 $^\circ\text{C}$ ^[34-39]	4.7–10.7 ^[40]	1430 ^[41-42]	5–6 ^[42]	128–178 ^[38]	$>2\times 10^{-5}$
RE_3TaO_7	–	1.1–2.1@ 25–900 $^\circ\text{C}$ ^[40]	8.8–10.6 ^[40]	–	5–10 ^[40]	131– 260 ^[40]	–
RETa_3O_9	–	1.3–2.4@100– 900 $^\circ\text{C}$ ^[40]	4.0–10.6 ^[40]	–	9.0–9.3 ^[42]	–	–
LMA	>2000 ^[43]	1.6@1200 $^\circ\text{C}$ ^[43]	10.63–10.95 ^[44]	>2000 ^[43]	7.1–8.5 ^[43]	270–280 ^[43]	–
$\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	>2000 ^[45]	0.6@1000 $^\circ\text{C}$ ^[46-47]	14@1200 $^\circ\text{C}$ ^[48]	2000 ^[45]	–	–	$2.52\text{--}22.6\times 10^{-3}$ ^[49]
$\text{RE}\sim\text{Si}\sim\text{O}$	2000 ^[50]	0.18–0.81 ^[51]	6.94–8.84@ 1200 $^\circ\text{C}$ ^[51]	–	5.12–6.9 ^[52]	97.3–158 ^[52]	–
REPO_4	2000 ^[53-54]	1.05–2.3@1000 $^\circ\text{C}$ ^[55]	2.5–10.5 ^[56]	–	7–10 ^[57]	133–180 ^[58]	–
$\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	–	1.8–2.5@1000 $^\circ\text{C}$ ^[59]	7–9 ^[59]	–	10.6–18.4 ^[60]	240–280 ^[60]	–
ABO_3	3000 ^[61]	2.0@1650 $^\circ\text{C}$ ^[62]	11@ 1650 $^\circ\text{C}$ ^[63]	700–800 ^[32]	9–13 ^[32]	170–192 ^[32]	–
YAG	1970 ^[64]	3.2@1000 $^\circ\text{C}$ ^[65]	7.5 ^[64]	>1500 ^[64]	16.5–17 ^[64]	–	–
$\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	1767– 2110 ^[66]	0.78–1.13@ 1600 $^\circ\text{C}$ ^[66]	7.7–11.8 ^[66]	1767–2110 ^[66]	6.9–10.21 ^[66]	146–208 ^[66]	–

T_m —Melting point ($^\circ\text{C}$); k —Thermal conductivity ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); C_t —Thermal expansion coefficient (10^{-6}K^{-1}); T_p —Phase transition temperature ($^\circ\text{C}$); H_v —Vickers hardness (GPa); E —Elastic modulus (GPa); σ —Electrical conductivity ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

图1 热障涂层材料热导率和热膨胀系数的范围分布图,燃气轮机服役温度随时间的发展^[67]**Fig. 1** Range distributions of thermal conductivity and thermal expansion coefficient of thermal barrier coating materials(a), and development of gas turbine service temperature over time(b)^[67]

酸盐($\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$)、稀土硅酸盐(RE_2SiO_5)、稀土磷酸盐(REPO_4)、稀土锡酸盐($\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$)、钙钛矿型(ABO_3)、钇铝石榴石(YAG)和稀土铝酸盐($\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)等。由图1(a)^[67]可知,目前热障涂层材

料的热膨胀系数大多小于 $11\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$,从图1(b)中可以看到,相比传统冷却技术和铸造技术,采用热障涂层后,航空发动机及燃气轮机的耐受温度得到明显提高^[67]。

1.1 常见热障涂层材料

1.1.1 氧化钇稳定氧化锆(YSZ)及其改性材料

氧化钇稳定氧化锆(YSZ)是目前研究最多、应用最广的一类热障涂层材料,其主要特点有^[22, 25-26]: 1) 具有较高的熔点(约 2700 °C); 2) 较高的热膨胀系数($11.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[25]; 3) 在不超过 1170 °C 时具有较好的相稳定性^[22, 25-26]; 4) 在中低温下, 具有相变增韧效应, 使其具有优异的力学性能^[68]。同时, YSZ 也存在一些缺点: 1) 高温相稳定性差^[69], 当温度高于 1200 °C 时, YSZ 的相结构会从四方相转变为立方相, 同时体积膨胀了 3%~5%^[70], 这会增大陶瓷层和黏结层之间的应力。在冷却过程中, 四方相会进一步向单斜相转变, 并伴随体积的变化, 造成涂层开裂失效。为此, 人们研制了多种稳定剂添加在 ZrO_2 陶瓷材料中, 得到改性氧化锆热障涂层材料。ZHAO 等^[71]把 Ta^{5+} 或 Nb^{5+} 引入到 YSZ 涂层中作为稳定剂, Ta^{5+} 或 Nb^{5+} 与 Y^{3+} 形成 YTao_4 或 YNbo_4 , 掺杂到 ZrO_2 晶格可以提高其相稳定性。KHOR 等^[72-74]研究了掺杂稀土元素对 YSZ 涂层性能的影响, 发现掺杂的稀土氧化物 RE_2O_3 (RE=Sm, Nd, Er) 含量(摩尔分数)低于 10 % 时, RE_2O_3 -YSZ 为萤石结构, 以四方相结构为主, 具有较高的相稳定性, 其相稳定性和热导率变化规律为: Nd_2O_3 -YSZ < Er_2O_3 -YSZ < Sm_2O_3 -YSZ。另外, 还发现随着掺杂量的提高(掺杂量 < 10 %), 稀土氧化物会形成焦绿石结构, 相稳定性较差。2) 热导率较高 ($2.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 800 °C), 隔热有限 (50~100 °C), 有待进一步改进^[23-24]。3) YSZ 的抗 CMAS 腐蚀性能较差, CMAS 腐蚀机制主要包括热化学损伤和热机械损伤两种形式, 热化学损伤是 CMAS 溶解 YSZ 晶粒, 导致 CMAS 熔体中 Y^{3+} 和 Zr^{4+} 的富集; 由于在 CMAS 熔体中 Zr^{4+} 的溶解度要比 Y^{3+} 的溶解度低, 重新结晶时会形成贫 Y 型四方相 ZrO_2 晶体^[75], 冷却时会转变成单斜相 ZrO_2 晶体, 并伴随着大量的体积增加, 严重损害涂层。热机械损伤也是造成热障涂层失效的重要原因, 被 CMAS 渗透的热障涂层孔隙率下降, 应变容忍性降低, 在热循环过程中, 应力不断集中, 最终导致裂纹扩展、涂层失效^[76]。4) YSZ 氧离子有着较高的电导率 ($0.1 \text{ S}/\text{cm}$)^[28], 使氧离子易透过陶瓷面层而直接到达黏结

层表面, 此时黏结层表面上的热生长氧化物(TGO)迅速增厚。这会导致黏结层附近各部分热膨胀系数不匹配, 导致涂层失效^[77]。5) 抗烧蚀性能差, 在高温服役过程中, 气孔收缩, 涂层致密度提高, 热导率升高, 导致涂层的隔热性能降低。6) YSZ 弹性模量相对较高 (210~250 GPa)^[27], 较高的弹性模量可使涂层内应力更大、应变容忍度更低, 因而涂层容易脱落。

1.1.2 稀土锆酸盐($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)

稀土锆酸盐($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, RE 为稀土元素)是一种新型的热障涂层材料^[78], 属于立方结构。根据稀土离子与锆离子半径比值不同, 稀土锆酸盐分为烧绿石型(RE=La~Gd)和缺陷萤石型(RE=Gd~Lu)两种晶体结构^[23]。稀土锆酸盐最大的优点是具有高温相稳定性, 在整个 TBC 服役温度范围内均保持着单一相结构, $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd) 的熔点以及最高相稳定温度分别为 2283~2570 °C 和 1550~2310 °C。稀土锆酸盐只有温度达到熔点以后才会由烧绿石结构向有缺陷的萤石结构转变, 烧绿石结构相对于萤石结构来说, 稳定性更好^[29]。稀土锆酸盐具有较高的热膨胀系数 ($8.8 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、较低的热导率 ($1.3 \sim 2.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)^[30-31] 和弹性模量 (164~186 GPa)^[32], 硬度范围在 (9.5~10.3 GPa)^[32]。为了进一步提高稀土锆酸盐的性能, SHEN 等^[79]通过稀土 Er 改性 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 得到高热膨胀系数 ($10.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、低热导率 ($0.95 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)、抗热震性 (960 次热循环) 优异的改性稀土锆酸盐。SHEN 等^[80-81]通过 EB-PVD 制备了 $\text{LaGdZrO}/\text{YSZ}$ 和 GdYbO/YSZ 两种双层陶瓷结构涂层, 从结构上去提高涂层的使用寿命; 发现热冲击次数从单层的 ($\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$) 488 次和 (YSZ) 7800 次提高到双层 ($\text{LaGdZrO}/\text{YSZ}$) 的 8956 次, 从单层的 (GdZr_2O_7) 850 次、(YSZ) 5525 次和 ($\text{GdYbZr}_2\text{O}_7$) 552 次提高到双层 (GdYbO/YSZ) 的 6523 次, 热循环次数从单层的 ($\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$) 103 次和 (YSZ) 820 次提高到双层 ($\text{LaGdZrO}/\text{YSZ}$) 的 967 次。

通过 RE 位或 Zr 位的掺杂 ($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) 引入更多的氧空位、晶界、气孔等缺陷, 使体系的热导率进一步降低, 同时提高了其相变温度, 如 Gd_2 - $(\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x})_2\text{O}_7$ ^[82]、 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ ^[83]、 $(\text{Sm}_{1-x}\text{Yb}_x)_2$ -

Zr_2O_7 ^[84]、 $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[85]、 $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ ^[86]等；WAN 等^[87-88]利用 La 和 Sm 元素对 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 RE 位进行替换，当 La、Sm 与 Gd 元素的摩尔分数相同时，具有较低的热导率，约为 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热导率的一半。YAMAZAKI 等^[89]研究 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{La}_{0.95}\text{Pu}_{0.05})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{La}_{0.90}\text{Pu}_{0.10})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{La}_{0.20}\text{Pu}_{0.80})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热学性能，发现热膨胀系数在一定范围内随着 Pu 含量的增加而增加。CAO 等^[90]研究了 Ce 原子的摩尔分数对 $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ 陶瓷材料热物理性能的影响，发现 Ce 元素和 Zr 元素的摩尔比为 3:7 时， $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ 具有最低的热导率(0.87 W/(m·K)，1273 K)，并且具有较好的抗烧结性能。稀土钨酸盐(164~186 GPa)的弹性模量比 YSZ(210~250 GPa)^[27, 91-92]更低，有助于降低涂层的内应力，为热障涂层带来更高的应变容忍度，有效地缓解了由于热冲击、热膨胀系数失配、热循环等原因引起的应力。稀土钨酸盐有较强的抗 CMAS 腐蚀性能^[93]，稀土钨酸盐涂层和熔体接触后会快速生成一个磷灰石结构和萤石结构的致密封阻层，提高其抗腐蚀性能。

然而，稀土钨酸盐热膨胀系数存在低温异常现象，即在低温时，随着温度的升高热膨胀系数降低^[94]。稀土钨酸盐缺乏 YSZ 中的铁弹增韧机制，断裂韧性相对较低，影响涂层的热循环寿命^[95-96]。稀土钨酸盐和 YSZ 一样，氧离子电导率较高(0.016 S/cm)^[33]，黏结层容易被氧化，生成大量的热生成氧化物(TGO)，使涂层剥落失效。

1.2 典型潜在热障涂层材料

1.2.1 稀土钽酸盐(RETaO_4 、 RE_3TaO_7 及 RETa_3O_9)

过去，人们对稀土钽酸盐的晶体结构、磁性和发光性能研究较多^[97-98]，对稀土钽酸盐($\text{RETaO}_4 \sim \text{RE}_3\text{TaO}_7 \sim \text{RETa}_3\text{O}_9 \sim \text{RETa}_7\text{O}_{19}$)应用于热障涂层的研究较少，2007 年，PITEK 等^[99]提出了钽酸钪(YTaO_4)铁弹体是一种极具潜力的新型热障涂层材料，不同比例的氧化钽(Ta_2O_5)和稀土氧化物(Y_2O_3)，可合成不同体系的稀土钽酸盐 $\text{RETaO}_4 \sim \text{RE}_3\text{TaO}_7 \sim \text{RETa}_3\text{O}_9 \sim \text{RETa}_7\text{O}_{19}$ 。PITEK 等^[99]、SIQUEIRA 等^[100]和 LIMARGA 等^[101]发现 YTaO_4 有着较高的使用温度，使用温度可达 1600 °C，其热

导率是 YSZ 的一半，因此，PITEK 等^[99]首次提出 YTaO_4 可用于热障涂层材料。

稀土钽酸盐具有钙钛矿、褐钨铋矿、钨青铜、焦绿石等多种相结构，从低温到高温具有多晶相转变的特点。对于 RETaO_4 体系，随着 RE 元素成分和温度的变化，会发生 *M* 型(I2)、*M'* 型(P2/a)和 *T* 型(I41/a)的转变^[102-103]。为了便于描述稀土钽酸盐 RETaO_4 的晶体结构，王松等^[104]将 RETaO_4 在高、低温存在的单斜系褐钨铋矿结构分别简称为高温 *M* 相和低温 *M'* 相，将 LaTaO_4 在高、低温存在的 P21/C 和 A21am 分别称为高温 *P* 相和低温 *A* 相。在高温 *M* 相与低温 *M'* 相中， RE^{3+} 均位于变形的反四方棱型间隙中，但 Ta^{5+} 在 *M* 相中位于变形四面体的间隙中(Ta 原子配位数为 4)，而 *M'* 相中 Ta^{5+} 位于变形八面体间隙中(Ta 的配位数为 6，包含 4 个较长的 Ta—O 键和 2 个较短的 Ta—O 键)^[105]。另外，*M* 相的平均 Ta—O 键的键长要大于 *M'* 相，Ta—O 键的键长与 Ta 5d 和 O 2p 电子能量差有关，Ta—O 键越短意味着 Ta 5d 和 O 2p 电子能量差越大^[100]。对于 RE_3TaO_7 体系， RE_3TaO_7 与 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有类似的晶体结构^[40, 106]，在大多数情况下， RE_3TaO_7 (RE=La~Dy, Y)是正交相(有序)，即冰晶石型结构，而其余稀土离子半径较小的 RE_3TaO_7 (RE=Ho~Lu)是立方相萤石型结构(无序)。在 RE_3TaO_7 中，2/3 的阳离子空位以及 1/3 的稀土原子构成了一个稀土原子的位置，稀土原子位置处的阳离子缺陷浓度为 2/3；而一个 Ta 原子与 6 个 O 原子配位形成一个 TaO_6 八面体，由此构成的结构与正交相的 RE_3TaO_7 晶体结构近似。对于 RETa_3O_9 体系， RETa_3O_9 的化学式亦可写作 $\text{RE}_{0.33}\text{TaO}_3$ ^[107-108]，其与钙钛矿(ABO_3)的结构相像，亦称为缺陷钙钛矿结构，同时，稀土离子半径越大， TaO_6 八面体的扭曲程度将越小。

稀土钽酸盐具有较低的热导率。对于 RETaO_4 型，如图 2(a)所示，WANG 等^[34-35]和 ZHOU 等^[36]发现 RETaO_4 的热导率(1.4~1.9 W/(m·K)，900 °C)低于当前主要服役的热障涂层材料 7YSZ(7% Y_2O_3 - ZrO_2)和 8YSZ(8% Y_2O_3 - ZrO_2)^[37, 109]，且热导率随温度的升高而逐渐降低。为了进一步降低稀土钽酸盐的热导率，朱嘉桐等^[110]研究了三种 RETaO_4 高熵陶瓷的热导率，发现 6 RETaO_4 (2.78~1.23 W/(m·K)，100~

1000 °C)的热导率比5RETaO₄(2.95~1.29 W/(m·K), 100~1000 °C)和4RETaO₄(2.98~1.24 W/(m·K), 100~1000 °C)低;这是由于6RETaO₄中固溶的稀土元素半径方差最大(2.97%),而4RETaO₄中(去掉了与Nd³⁺半径差最大的Dy³⁺与Gd³⁺)稀土元素的半径方差最小(仅有1.92%)。随着半径方差增大,畸变程度也在增加,对声子散射也有所增加,这就降低了6RETaO₄的热导率。5RETaO₄的热导率较其他两个组分偏高,原因是其晶粒尺寸较大。ZHOU等^[111]通过MgO掺杂改性YTaO₄,发现Y_{1-x}Mg_xTaO_{4-x/2}热导率在900 °C时为1.45~1.57 W/(m·K),高温稳定性得到进一步提升。陈琳等^[40]制备了RETa₃O₉和RE₃TaO₇并研究了其热学性质。对于RETa₃O₉体系,如图2(b)所示,RETa₃O₉(RE=Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er)的热导率(1.3~2.4 W/(m·K), 100~900 °C)远远小于YSZ与La₂Zr₂O₇的热导率。对于RE₃TaO₇体系,如图2(c)所示,稀土钽酸盐RE₃TaO₇(RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)热导率较小(1.1~2.1 W/(m·K), 25~900 °C),明显低于YSZ而与RE₂Zr₂O₇接近。ZHANG等^[112]通过掺杂对RE₃TaO₇的热物理性能进行了改性研究,发现Sm₂YbTaO₇和Sm₂YTaO₇都具有典型的缺陷萤石型结构,其中Sm₂YbTaO₇的热导率比Sm₂YTaO₇更低,这是因为它的置换与被置换原子的质量差更大。综上所述,RETaO₄、RETa₃O₉和RE₃TaO₇都具有较低的热导率。

如图3所示,RETaO₄、RETa₃O₉和RE₃TaO₇陶瓷的热膨胀系数分别为 $4.7\times 10^{-6}\sim 10.7\times 10^{-6}$ K⁻¹, $4.0\times 10^{-6}\sim 10.6\times 10^{-6}$ K⁻¹和 $8.8\times 10^{-6}\sim 10.6\times 10^{-6}$ K⁻¹ (100~1200 °C)^[38, 40, 113]。ZHANG等^[112]通过掺杂效应

对RE₃TaO₇的热物理性能进行了改性研究,结果表明,Sm₂YbTaO₇的热膨胀系数较大,这是Sm和Yb离子间距大所造成的;与YSZ(11.0×10^{-6} K⁻¹)和稀土锆酸盐($8.8\times 10^{-6}\sim 11\times 10^{-6}$ K⁻¹)的热膨胀系数相比,稀土钽酸盐的热膨胀系数较小。

稀土钽酸盐具有优异铁弹增韧机制。FENG等^[39]通过第一性原理研究了YTaO₄的高温相变机理,发现YTaO₄存在T→M型的相变。由图4可知,在低温阶段,亚稳相M'的吉布斯自由能大于单斜相M;在高温时,单斜相M的吉布斯自由能高于四方相T;从图中可以看出,880 °C为M'→T的相转变温度,1430 °C为T→M的转变温度;当加热时,M'相转化为T相,但是当从高温冷却时,T相只能转化为最为稳定的M相^[41]。WANG等^[34, 114]发现镧系元素与钇元素的性质相近,可以使用镧系元素取代钽酸钇(YTaO₄)中的钇元素;这种取代除了可以降低材料的热导率之外,还可以使稀土钽酸盐(RETaO₄)具有更持久的铁弹性,使稀土钽酸盐RETaO₄(RE=Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu)具有与钽酸钇(YTaO₄)相似的高温韧性。CLARKE^[115]和WU等^[116]研究了RETaO₄的铁弹相变,如图5(a1)、(b1)和(c1)所示,(Y_{1-x}Dy_x)TaO₄陶瓷的形貌是地表起伏式的条带结构;由图5(a2)、(b2)和(c2)所示的高分辨透射电子显微形貌(HRTEM)可知,(Y_{1-x}Dy_x)TaO₄具有明显的铁弹畴结构,其畴界两边晶面的取向存在一定差异,类似于孪晶;由图5(a3)、(b3)和(c3)所示的选区电子衍射(SAED)结果可知,(Y_{1-x}Dy_x)TaO₄陶瓷为单斜晶系。铁弹畴的形成主要与RETaO₄中的铁弹相变过程有关,即高温下的四

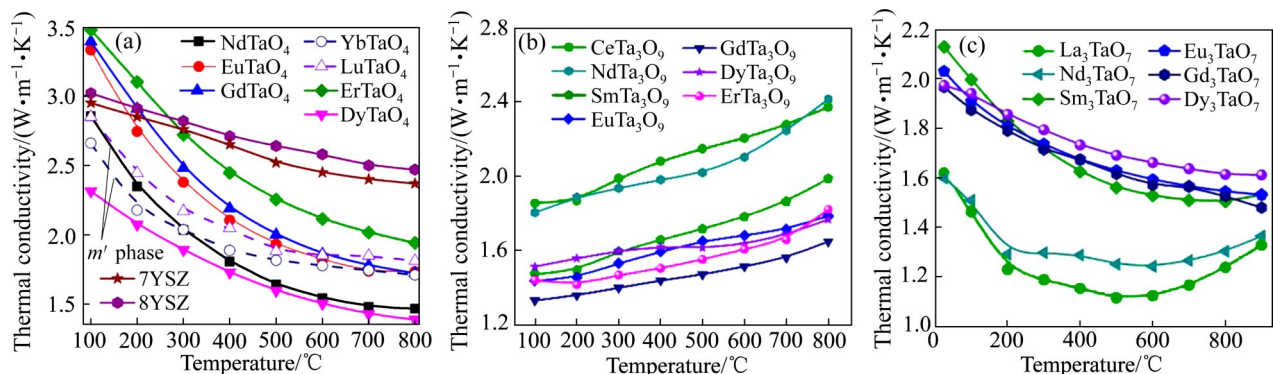


图2 不同温度下稀土钽酸盐的热导率

Fig. 2 Thermal conductivities of rare earth tantalate ceramics at different heat temperatures: (a) RETaO₄^[34-36]; (b) RETa₃O₉^[40]; (c) RE₃TaO₇^[40]

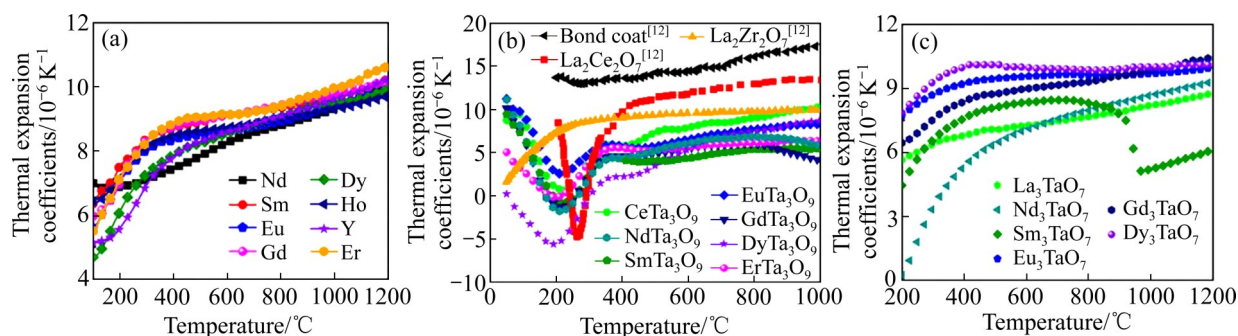


图3 不同温度下稀土钽酸盐的热膨胀系数

Fig. 3 Thermal expansion coefficients of rare earth tantalate ceramics at different heat temperatures: (a) RETaO_4 [38, 113]; (b) RETa_3O_9 [40]; (c) RE_3TaO_7 [40]

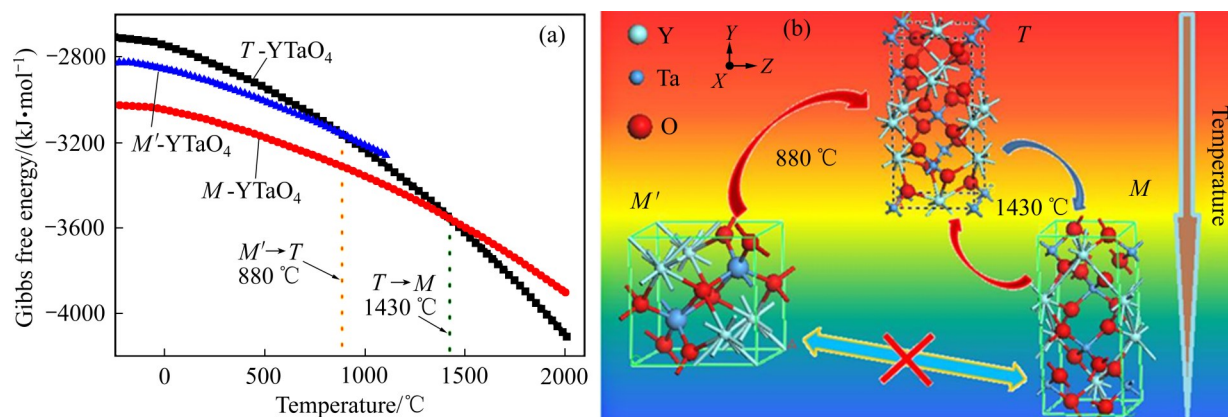


图4 YTaO_4 单斜相(M 、 M')和四方相(T)的吉布斯自由能与温度的关系[39]以及 M 、 M' 和 T 的转化[39]

Fig. 4 Relationships between Gibbs free energies of YTaO_4 monoclinic phases(M , M'), tetragonal phase (T) and temperature(a)[39], and conversions among phase M , phase M' and phase T (b) [39]

方相(T)通过可逆的二级相变转换成低温下的单斜相(M) [39]。陈琳等[40]研究发现, RE_3TaO_7 也具有明显的铁弹畴结构。

稀土钽酸盐 RETaO_4 的显微硬度和弹性模量分别在 5~6 GPa [114] 和 128~178 GPa [38] 之间; 稀土离子半径大小对 RETa_3O_9 [40] 硬度影响较小, 其硬度在 9.0 GPa 左右; RE_3TaO_7 的硬度和弹性模量分别在 5.0~10 GPa 和 131.0~260.0 GPa 之间, 较小的弹性模量有助于提高涂层的应变容忍度, 在一定程度上降低热冲击、热膨胀系数失配、热循环和其他应力对涂层的破坏, 提高涂层使用寿命, 对于氧化物陶瓷材料, 弹性模量反映了材料中化学键的结合强度, 更强的化学键强度能有效抵抗相同外加应力下的塑性变形 [117]。此外, WANG 等 [117] 报道了高熵稀土钽酸盐 ($5\text{RE}_{0.2}$) TaO_4 的高温断裂韧性 ($3.05 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 低于 YSZ ($2.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 脆性指数

($1.34 \mu\text{m}^{-1/2}$) 低于 YSZ ($7 \mu\text{m}^{-1/2}$), 表明稀土钽酸盐 ($5\text{RE}_{0.2}$) TaO_4 比 YSZ 有更好的损伤容忍。

稀土钽酸盐具有优异的抗 CMAS 腐蚀性能, 按摩尔比 33: 9: 13: 45 称取 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 , 将其在球磨机中球磨均匀后在 1300°C 下热处理 3 h, 在水中淬火后, 经研磨、过筛得到 $33\text{CaO}-9\text{MgO}-13\text{AlO}_{1.5}-45\text{SiO}_2$ 粉体。通过 SPS 制备直径为 15 mm 的 RETaO_4 块体, 以 $15 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 的用量将 CMAS 粉末涂覆在 RETaO_4 样品表面并在 1400°C 保温 2 h 的条件下进行热腐蚀处理, 采用 XRD 和 SEM 分析 CMAS 熔体与陶瓷样品表面的热化学反应以及在陶瓷样品内部的渗入行为。图 6(a) 所示为 RETaO_4 ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}$) 在 1400°C 进行 CMAS 腐蚀实验 2 h 后的 XRD 谱。由图 6(a) 可知, 只有有少许 MgO 渗入 HoTaO_4 涂层表面。图 6(b) 和 (c) 所示分别为 YTaO_4 在 1400°C 进行 CMAS 腐蚀试

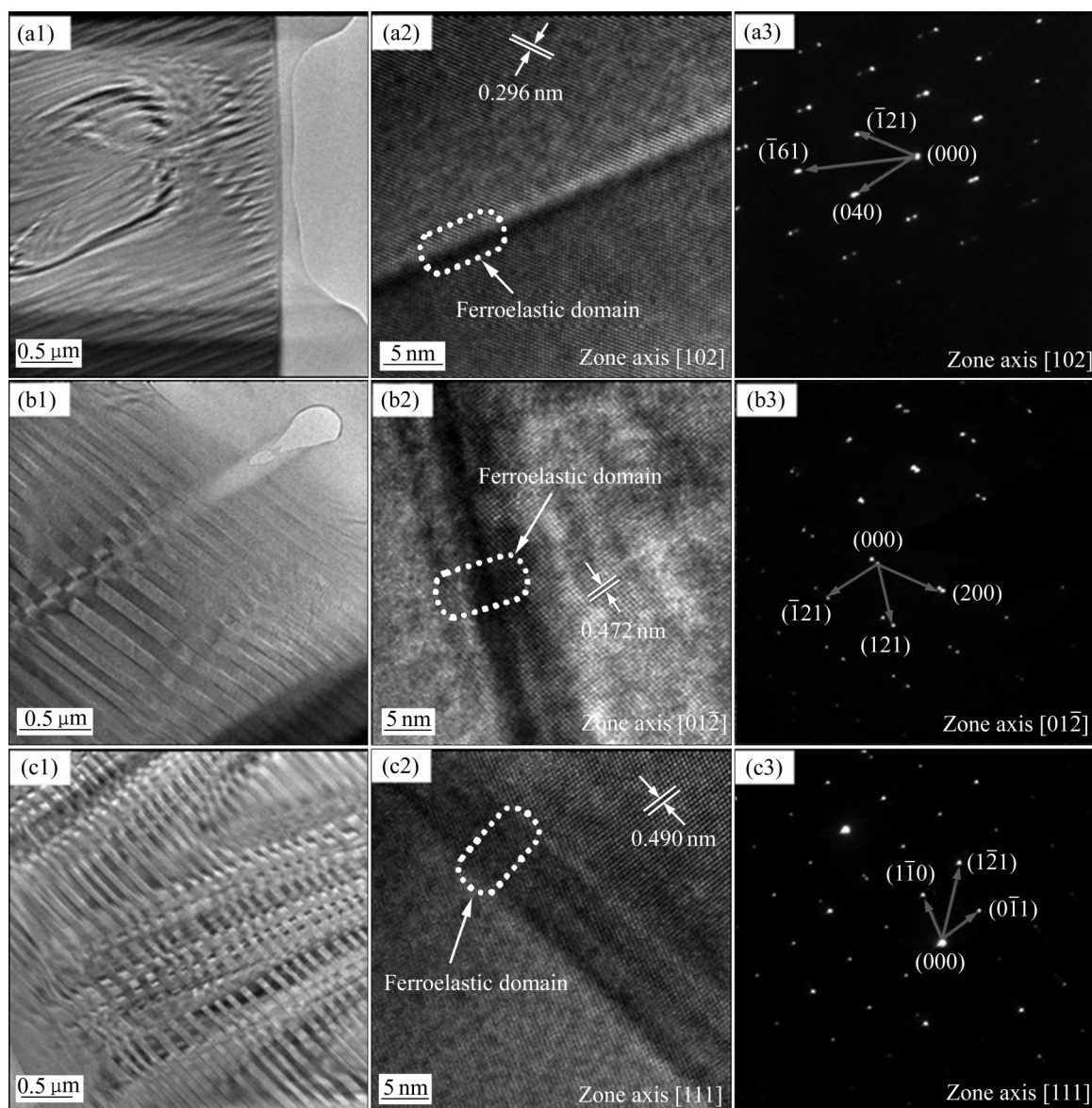


图5 $(Y_{1-x}Dy_x)TaO_4$ 陶瓷的TEM、HRTEM和SAED像^[116]

Fig. 5 TEM, HRTEM and SAED images of $(Y_{1-x}Dy_x)TaO_4$ ceramics^[116]: (a), (b), (c) represent $YTaO_4$, $(Y_{3/6}Dy_{3/6})TaO_4$ and $DyTaO_4$ ceramics, respectively; 1–3 represent TEM, HRTEM and SAED images of corresponding samples, respectively

验后, 表层(0~130 μm)和中间层(130~170 μm)的SEM图像。通过能谱图分析其表层和中间层的成分含量, 如表2所示, 发现表层中的 Al_2O_3 较中间层多, 而 SiO_2 和 CaO 的含量和表层相差较小, 表明 SiO_2 和 CaO 已经渗透到内层; 通过图6(b)中A和B点的扫描能谱及其成分含量分析(见表3)可知, 表层有Al、Si、Ca等成分, 根据图6(b)~(d)发现CMAS侵蚀的深度在0~170 μm 。PUJOL等^[118]研究了YSZ被CMAS腐蚀的过程, 发现7YSZ在被CMAS熔体腐蚀渗透时, 表现出较差的抵抗力。

KRAUSE等^[119]发现, 常规7YSZ涂层在经过1340 $^{\circ}C$ 保温24 h热处理后, 被CMAS熔体完全渗透。WU等^[120]研究了CMAS熔体对YSZ涂层的腐蚀, 发现YSZ涂层部分溶解在CMAS中, 引起YSZ涂层的相转变, 而且涂层的孔隙率下降了80%。对比之下, 稀土 $RETaO_4$ 陶瓷对于CMAS熔体表现出了较好的抗腐蚀性。

稀土钽酸盐具有优异的氧障性能(Oxygen barrier performance)。通过SPS制备直径为15 mm的 $YTaO_4$ 和8YSZ块体, 将银浆均匀涂覆在陶瓷片

表2 YTaO₄在1400℃进行CMAS试验2 h后表层和中间层不同氧化物的质量分数

Table 2 Mass fractions of different oxides on top coating layer and middle layer of YTaO₄ after CMAS test at 1400℃ for 2 h

Oxide	Mass fraction/%	
	Top coating layer (0–130 μm)	Middle layer (130–170 μm)
Al ₂ O ₃	1.55	0.55
SiO ₂	5.87	6.54
CaO	0.52	0.58
Y ₂ O ₃	34.22	33.79
Ta ₂ O ₅	57.84	58.54

表3 YTaO₄在1400℃进行CMAS试验2 h后表层中A点和B点的元素摩尔分数

Table 3 Element mole fractions of point A and point B in top coating layer of YTaO₄ after CMAS test at 1400℃ for 2 h

Element	Mole fraction/%	
	Point A	Point B
O	62.15	69.27
Al	23.08	0
Si	11.48	0
Ca	1.78	0
Y	0.27	17.21
Ta	0.52	13.52

两面并引出银线作为电极的连接线,在120℃干燥10 min,接着在850℃下烧结15 min。采用电化学工作站(SP-300, Bio-Logic, France)测量YTaO₄和8YSZ在600~900℃的交流阻抗值,升温速率为50℃/min,每50℃测量一次,频率为0.1 Hz~2 MHz,振幅为50 mV,每次测量前保温30 min,以使样品达到热平衡。采用Zsimpwin软件拟合阻抗数据,通过式(1)计算样品的电导率^[121]。

$$\sigma_{\text{test}} = L / (R \cdot S) \quad (1)$$

式中: σ_{test} 、 L 、 R 和 S 分别为样品的实测电导率(S/cm)、厚度(cm)、阻抗(Ω)和电极的面积(cm²)。为了

扣除空隙对真实电导率的影响,采用式(2)计算样品的电导率^[121]。

$$\sigma_{\text{actual}} = \sigma_{\text{test}} / \rho^{3.08} \quad (2)$$

式中: σ_{actual} 为样品的真实电导率; ρ 为样品的致密度。YTaO₄和8YSZ块体的致密度见表4。通过式(3)得到电导率与温度的Arrhenius曲线^[122]。

$$\sigma = (\sigma_0 / T) \exp[-E_a / (k_B \cdot T)] \quad (3)$$

式中: σ_0 、 E_a 、 k_B 和 T 分别为指数因子($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)、活化能(eV)、玻尔兹曼常数和温度(K)。图7(a)~(d)所示为YTaO₄和8YSZ在600~900℃下得到的Nyquist图及其等效电路(R 为电阻, CPE 为常相位角元件),从左往右,图中的每一个测试点的频率逐渐增加。YTaO₄和8YSZ的总电阻值为晶粒和晶界电阻值之和。在600~900℃的测试温度范围内, Nyquist图中高频区的晶粒响应弧和中频区的晶界响应弧半径均随温度的增加而减小,表明随着温度的增加YTaO₄和8YSZ中载流子的迁移速率逐渐增加。图7(e)所示为归一化后YTaO₄和8YSZ电导率与温度的关系。由图7(e)可知,电导率随着测试温度的增加而增加。由表4可知,YSZ的电导率为 7×10^{-3} S/cm,明显低于ZHANG等^[122]和章天金等^[123]报道的YSZ的电导率(0.034 S/cm^[122]和0.014 S/cm^[123]),这是制备方法不同导致的。在600~900℃范围内, YTaO₄的总电导率明显低于YSZ电导率。YSZ是纯氧离子导体,其晶体结构中有大量氧空位,因此YSZ有较高的氧离子电导率;这表明YTaO₄中的氧空位数量显著低于YSZ中的氧空位数量,因而YTaO₄相较于YSZ具有更优异的氧障性能,降低了涂层系统中黏结层的氧化速率和TGO的生长速率。

为了进一步研究稀土钽酸盐的氧障性能,在镍基高温合金(HastelloyC~276)上喷涂金属黏结层(Ni₂₃Co₂₀Cr_{8.5}Al₄Ta_{0.6}Y, (120±10) μm),采用大气等离子喷涂(APS)制备8YSZ和YTaO₄双层涂层((250±10) μm),将其放入马弗炉中,在1200℃保

表4 YTaO₄和8YSZ陶瓷的相结构、致密度、活化能和电导率

Table 4 Phase, relative density, activation energy, conductivity of YTaO₄ and 8YSZ ceramics

Ceramic	Phase	Relative density/%	Activation energy/eV	Conductivity/(S·cm ⁻¹)
YTaO ₄ (in this work)	Monoclinic	95	1.66	7.6×10^{-5} (air, 900℃)
8YSZ (in this work)	Cubic	95	1.69	7×10^{-3} (air, 900℃)

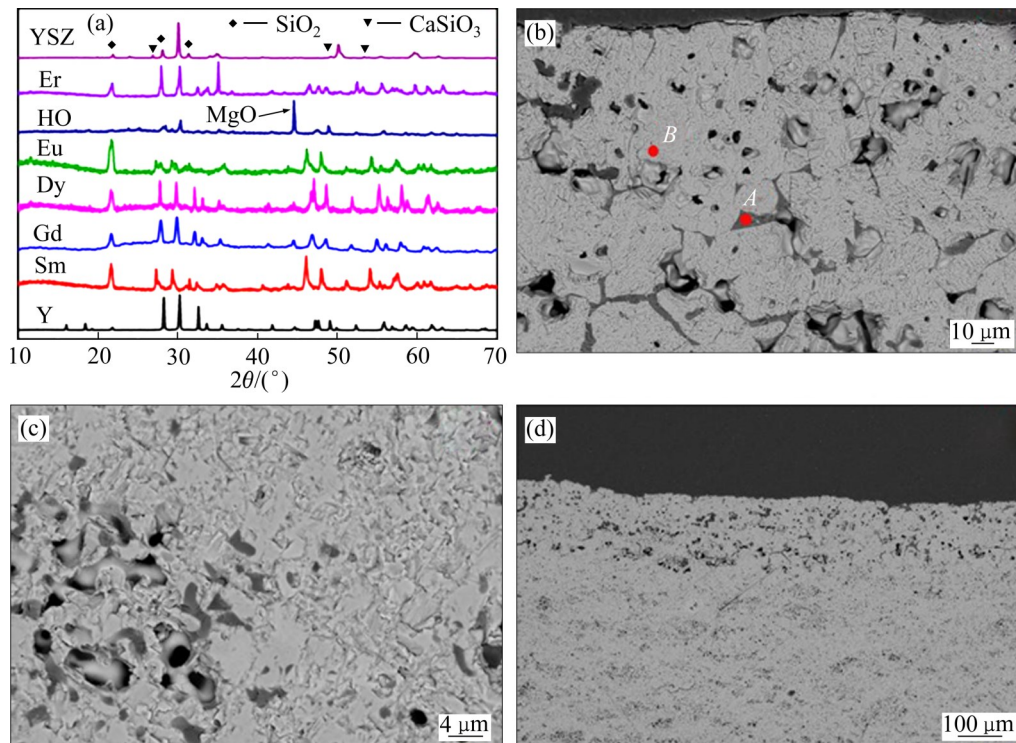


图6 RETaO_4 ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}$) 在 1400°C 进行 CMAS 试验 2 h 后的 XRD 谱以及 YTaO_4 横截面的 SEM 像

Fig. 6 XRD patterns of RETaO_4 ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}$) of CMAS test at 1400°C , and SEM images of cross-section of YTaO_4 : (a) XRD patterns of RETaO_4 ; (b) SEM image of top coating layer ($0-130\ \mu\text{m}$) of YTaO_4 ; (c) SEM image of middle layer ($130-170\ \mu\text{m}$) of YTaO_4 ; (d) SEM image of integrated layer ($0-170\ \mu\text{m}$) of YTaO_4

温 $0\sim 200\ \text{h}$, 得到热处理后各样品横截面的金相组织如图 8 所示, 在金相显微镜下观察黏结层的氧化程度, 即热生长氧化物(TGO)的厚度, 并未发现有 TGO 的生成。马祥等^[78]研究了 8YSZ 中 TGO 的生长情况, 发现 TGO 厚度随时间的延长而增加。保温 30 h 后, TGO 再次发生相转变, 并且有尖晶石氧化物生成; 在此期间, TGO 的生成有利于延长热循环寿命, 此时 TGO 对 8YSZ 的热循环寿命是一种积极的影响。保温 70 h 后, 8YSZ 中生成大量尖晶石物相; 随着 TGO 厚度的增加, 尖晶石氧化物占据主导地位后, 8YSZ 热循环寿命出现了骤降, 此时 TGO 对涂层热循环寿命产生消极的影响。综上所述, 由于 YTaO_4 的氧离子电导率低, 是氧离子的绝缘体, 避免了黏结层的快速氧化和 TGO 的生成, 有利于提高涂层的热循环使用寿命。然而, CHEN 等^[42]发现 RETa_3O_9 ($\text{RE}=\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) 陶瓷的热膨胀系数在 1000°C 时有最大值 ($10.2\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$), 但温度较低时会产生热收缩。这会造成涂层材料与金属基体的热失配, 导致涂层剥

落、失效。 RETa_3O_9 陶瓷的维氏硬度较低 ($9.0\sim 9.3\ \text{GPa}$), 高温断裂韧性较差, 在 $1.0\sim 1.5\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 之间, 相变温度较低。因此, RETa_3O_9 陶瓷的综合性能较差, 不适合作为新一代热障涂层材料。 RETaO_4 和 RE_3TaO_7 陶瓷的热导率较低, 能与高温合金有良好的热匹配, 且其弹性模量低, 具有较好的铁弹韧性和高温稳定性, 因此 RETaO_4 和 RE_3TaO_7 有望成为新型的高温热障涂层材料。

1.2.2 稀土六铝酸盐 ($\text{REMA}_{11}\text{O}_{19}$, LMA)

稀土六铝酸盐 ($\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, RE 为稀土元素, M 为 Mg、Zn、Mn 等二价金属元素^[124]) 为磁铅石结构, 其中 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (LMA) 是研究最为广泛的 TBCs 材料。在 LMA 的结构中, La^{3+} 占据氧原子的位置, 空穴量很少, 氧离子的扩散速率较小, TGO 的生成速率极小, 相变温度较高 ($>2000^\circ\text{C}$), 具有较好的高温稳定性^[125]。LMA 在使用过程中生成无定型相重结晶, 晶界增多, 可以提高涂层的韧性。同时, 无定型相的无序混乱程度增强声子散射, 导致声子平均自由程降低, 热导率低。谢敏等^[125]采

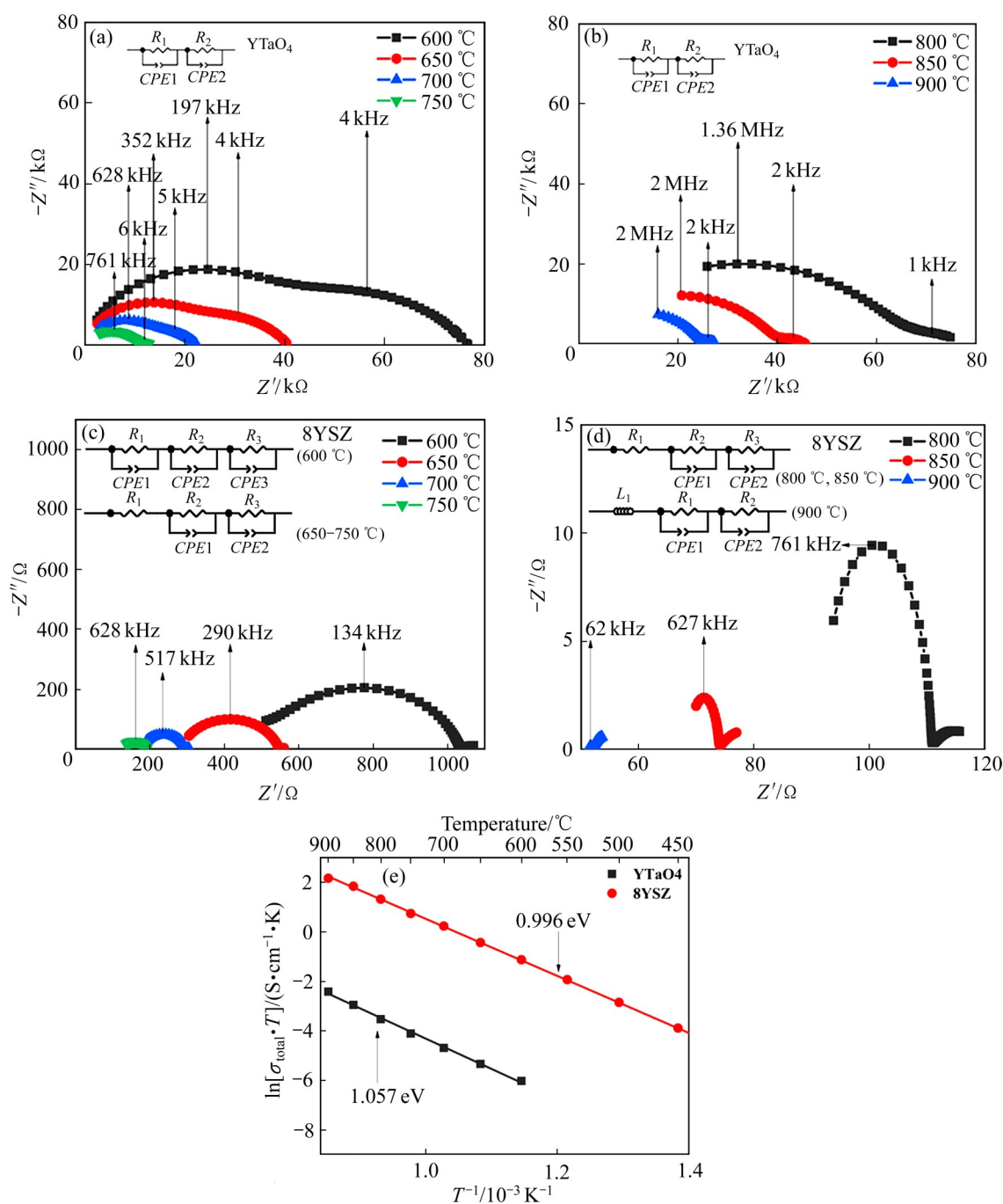


图7 YTaO₄和8YSZ在600~900 °C的Nyquist图与相应的等效电路,以及YTaO₄和8YSZ总电导率与温度的Arrhenius曲线

Fig. 7 AC impedance plots of YTaO₄ and 8YSZ between 600–900 °C and their corresponding equivalent circuit((a)–(d)), and Arrhenius curves of total conductivity of YTaO₄ and 8YSZ versus temperature(e)

用不同方法制备了LMA,发现在1200 °C时,由溶胶凝胶法制备的LMA热导率(1.57 W/(m·K))更低,而由固相法制备的LMA热导率为1.6 W/(m·K)。另外,稀土六铝酸盐材料具有较高的熔点和热膨胀系数($10.63 \times 10^{-6} \sim 10.95 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),适中的硬度7.1~8.5 GPa^[126],在1800 °C下能长时间抵抗烧结且保持

着良好的稳定性^[44, 127]。

然而,稀土六铝酸盐易于水解,在燃烧室的高温水蒸气环境中稳定性较差。虽然人们可以采用Zn²⁺或Cu²⁺等不易水解的元素替代Mg²⁺,但其高温使用寿命仍然不长^[128]。GADOW等^[126]在制备稀土六铝酸盐涂层时,发现采用EB-PVD方法无法沉积

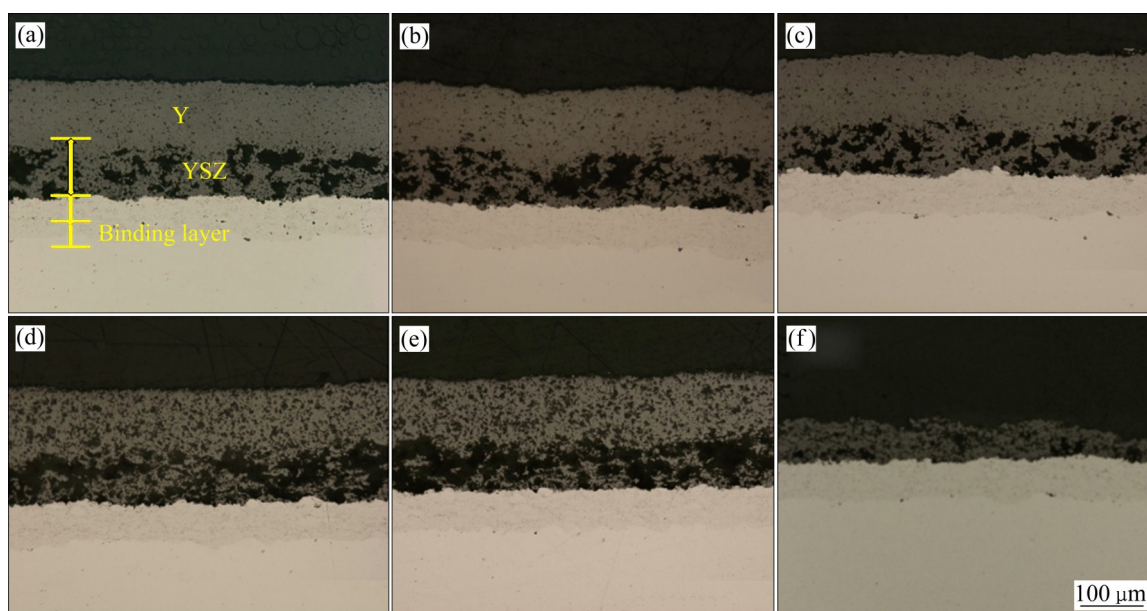


图8 在 1200 °C 保温不同时间时热生长氧化物(TGO)的厚度

Fig. 8 Thickness of thermally grown oxide (TGO) at 1200 °C holding for different time: (a) 0 h; (b) 10 h; (c) 50 h; (d) 100 h; (e) 150 h; (f) 200 h

出柱状晶结构的涂层, 采用 APS 喷涂时易生成含量较高的无定型相晶体。稀土六铝酸盐的弹性模量较高(270~280 GPa), 较高的弹性模量不利于提高涂层的应变容忍度和抗热冲击性能, 导致热膨胀失配。另外, 随着稀土阳离子半径的减小, 稀土六铝酸盐涂层容易析晶, 片状晶生长速度加快, 影响涂层的热循环寿命^[129]。

1.2.3 稀土铈酸盐($\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$)

$\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 具有烧绿石和萤石型结构, 在 2000 °C 的温度下具有较高的化学稳定性、抗热冲击性能^[45]和较低的氧离子电导率($2.52 \times 10^{-3} \sim 22.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)^[49]。稀土铈酸盐中研究较多的是 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, CAO 等^[46-47]率先提出 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 可用作热障涂层材料; 在 1000 °C 时, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的热导率为 0.6 W/(m·K); 在 1400 °C 时, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 依然保持较好的相稳定性。此外, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 有较高的热膨胀系数($14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 这是由于 CeO_2 的熔点比 ZrO_2 低, Ce^{4+} 在高温下还原成 Ce^{3+} , 体系的晶格能下降。根据 “Boon Langde lattice theory” 理论^[130], 晶格能降低, 热膨胀系数增高。为了改善稀土铈酸盐的性能, ZHANG 等^[131-132]通过掺杂稀土元素降低 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 热导率, 发现半径较大的稀土离子可使其热膨胀系数增大, 半径较小的稀土离子则会使其

热膨胀系数略微降低。为了进一步提高 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的性能, ZHANG 等^[133]合成了 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, 当 $x=0.3$ 时, 在 500~1000 °C 范围内平均热膨胀系数为 $11.06 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 在 800 °C 时热导率为 0.99 W/(m·K)。MA 等^[48]研究了 $\text{La}_2\text{Ce}_{1.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{7.1}$ 和 $\text{La}_{1.8}\text{WCe}_{0.2}\text{Ce}_2\text{O}_{7.3}$ 的相稳定性及热物理性能, 发现 $\text{La}_2\text{Ce}_{1.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{7.1}$ 在 1000 °C 时的热导率为 0.52 W/(m·K), 约为相同温度下 8YSZ 的 1/4; Ta 与 W 掺杂都会提高铈酸铋的热膨胀系数, Ta 掺杂样品有可能成为热障涂层陶瓷候选材料, 而由于 WO_3 在高温下容易升华, W 掺杂样品不适合做热障涂层陶瓷材料。

然而, CAO 等^[46]发现当温度在 180~300 °C 范围内时, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷热膨胀系数急剧下降甚至出现负膨胀。此外, 大气等离子喷涂得到的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 涂层存在高温下烧结速度加快等问题, 当温度超过 1280 °C 时会发生严重烧结^[46], 孔隙率降低, 热导率升高, 隔热性能下降。

1.2.4 稀土硅酸盐(RE-Si-O)

稀土硅酸盐分为单硅酸盐(RE_2SiO_5)、双硅酸盐($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)和磷灰石结构硅酸盐($\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$)^[134], 其中单硅酸盐又分为 $\text{X}_1\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ 和 $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ 。单硅酸盐熔点、热导率和弯曲强度分别为

2000 °C^[50]、0.18~0.81 W/(m·K)^[51]和 150~250 MPa^[135-136]。单硅酸盐 RE₂SiO₅ 抗水蒸气和抗 CMAS 腐蚀性能比双硅酸盐 RE₂Si₂O₇ 更优异, 其中, 在 RE₂SiO₅ 中掺杂稀土 Ho 有较好的抗水蒸气性能, 而掺杂 Lu 有较强的抗 CMAS 腐蚀性能^[135]。X₂~RE₂SiO₅ 的弹性模量较小(97.3~158 GPa), 硬度适中, 韧脆转变温度较高^[136], 然而, X₂~RE₂SiO₅ 热膨胀系数较低($6.94 \times 10^{-6} \sim 8.84 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 与高温合金基体的热膨胀系数不匹配^[136]。此外, Yb₂SiO₅ 熔融粒子在高温时易分解成第二相 Yb₂O₃^[137], 会破坏涂层的微观结构、降低高温抗水蒸汽腐蚀性能以及抗热震性能。Yb₂SiO₅ 在应用过程中, 淬火应力、冷却应力、相变应力等导致 Yb₂SiO₅ 涂层表面存在一些微裂纹, 降低涂层使用寿命^[50]。稀土双硅酸盐 (RE₂Si₂O₇) 种类繁多且变化复杂, 其晶体结构也随着稀土元素的变化而变化, 合成纯相的 Y₂Si₂O₇ 非常困难^[138]。磷灰石结构稀土硅酸盐 RE_{9,33}(SiO₄)₆O₂ 热膨胀系数(约为 $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)与高温合金和硅基陶瓷的热膨胀系数均不匹配, 在一定程度上限制了其在热障涂层材料上的应用^[139]。

1.2.5 其他高温热障涂层化合物体系

高温热障涂层体系还包括稀土磷酸盐 (REPO₄)、稀土锡酸盐 (RE₂Sn₂O₇)、钙钛矿 (ABO₃)、钇铝石榴石 (YAG) 和稀土铝酸盐 (RE₄Al₂O₉) 等。稀土磷酸盐 (REPO₄) 有磷钇矿和独居石结构, 硬度为 7~10 GPa, 弹性模量较低(133~180 GPa), 具有较强的耐酸碱性能, 化学稳定性较好^[57-58], 抵抗硫、钒等氧化物侵蚀能力较强, 具有较高的高温相稳定性, 高温下不与黏结层中的 Al₂O₃ 成分反应, 与热生长氧化物层 (TGO) 具有较好的化学相容性, 对液态金属润湿性较低。高温下, CMAS 和 V₂O₅ 等熔盐腐蚀物熔融, 渗入陶瓷层的腐蚀物减少, 提高了抗腐蚀性能。另外, 独居石结构的 REPO₄ 熔点在 2000 °C 左右^[53-54], 热导率较低 ($1.05 \sim 2.3 \text{ W/(m·K)}$), 1000 °C^[55-56]。然而, 独居石结构 REPO₄ 的热膨胀系数较低 ($2.5 \times 10^{-6} \sim 10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 抗热冲击性能较差^[56]。稀土磷酸盐耐受温度极低 (<1000 °C), 相变温度点较多并且都较为接近, 固溶度较小, 微小的非化学计量比偏移即可使熔融温度由 2070 °C 降低为 1580 °C 或者 1050 °C, 使得

LaPO₄ 难以进行大气等离子喷涂。同时, 由于 LaPO₄ 的低硬度和低断裂韧性导致高速气流中夹杂颗粒物对涂层的冲蚀磨损, 限制了 REPO₄ 在热障涂层上的使用^[140]。

稀土锡酸盐 (RE₂Sn₂O₇, RE=La, Nb, Sm, Gd, Er, Yb) 为烧绿石结构化合物^[141]。SCHELLING 等^[31]进行了分子动力学模拟, 发现稀土锡酸盐的热导率低于稀土锆酸盐, 并提出稀土锡酸盐可用于热障涂层。本文作者查阅文献后, 发现关于稀土锡酸盐的文献报道较少。FENG 等^[60]报道 RE₂Sn₂O₇ 的硬度为 10.6~18.4 GPa, 弹性模量为 240~280 GPa。FENG 等^[59]通过第一性原理计算高温下稀土锡酸盐的热膨胀系数 ($7 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和热导率 ($1.8 \sim 2.5 \text{ W/(m·K)}$), 1273 K, 发现计算值与实验值有很好的吻合性。

碱土金属锆酸盐是钙钛矿氧化物 (ABO₃) 中最常见的 TBCs 材料, 其中最早应用在 TBCs 上的是 BaZrO₃ 和 SrZrO₃。相比 YSZ, SrZrO₃ 具有更大的热膨胀系数, 且弹性模量较低 (170~192 GPa)^[32]、硬度较低 (9~13 GPa)^[32], 断裂韧性与 YSZ 相差不大^[104]。TSAI 等^[142]报道 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BMT) 具有接近 3000 °C 的熔点, 属于最难熔氧化物材料, 且具有较低的热导率 (2.0 W/(m·K)) 和较高的热膨胀系数 ($11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。然而, 在喷涂过程中, 钙钛矿氧化物容易挥发, 沉积的涂层在化学组成上偏离标准化学计量比, 给涂层的性能带来严重的影响^[143]。此外, 在温度超过 1200 °C 时, 钙钛矿氧化物的高温稳定性、热循环性能和断裂韧性较差^[32]。VASSEN 等^[32]研究发现, 在 700~800 °C 范围内, SrZrO₃ 会发生相结构的转变, 影响涂层的使用性能。

钇铝石榴石 (Y₃Al₅O₁₂, YAG) 具有较高的熔点 (1970 °C)、硬度 (16.5~17 GPa)^[64] 和较好的高温稳定性, 即使在熔点温度附近也不发生相变^[144-145]。同时, YAG 具有较高的氧障性能, 氧在 YAG 中的扩散速率 ($10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$) 比 YSZ ($10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)^[65, 146] 小 10 个数量级, 因此, YAG 在一定程度上可以降低 TGO 的大量生成, 有效避免金属黏结层的氧化。然而, YAG 的热膨胀系数 ($7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和相变温度 (1500 °C) 较低, 不利于抗热冲击性能的提高, 也限

制了其在更高温度环境中的应用^[64]。

稀土铝酸盐 $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 具有熔点高 (1767~2110 °C)、热导率低 (0.78~1.13 W/(m·K), 1600 °C)、弹性模量低 (146~208 GPa)、损伤容限较高以及各向异性弱等优点^[66], 是热障/环境障涂层的候选材料之一^[147]。MORÁN 等^[148]报道了 $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sm}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Tb}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 从 300 °C 到 1000 °C 的热膨胀系数分别为 $7.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $7.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 可以看出 $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 的热膨胀系数随着稀土元素的变化而变化。另外, $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 化合物的主要缺点之一是在高温时会发生相变, $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 在升降温过程中会出现相变引起的体积变化, 且相变过程仍然未知^[66]。因此, 抑制 $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 化合物的相变对其高温应用具有重要意义。

2 结论与展望

YSZ 和 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是目前应用较为广泛的热障涂层材料, 但 YSZ 在温度高于 1200 °C 时会出现相变、应变容限降低以及热导率偏高等热物理性能和力学性能的退化, 最终导致涂层失效; $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 也存在断裂韧性低、氧离子电导率较高、与热生长氧化物 (TGO) 的高温化学相容性差等问题。通过总结诸多热障涂层材料的性能发现, 新型稀土铝酸盐具有低热导率、低弹性模量、抗 CMAS 腐蚀和较高的高温断裂韧性等性能, 但稀土铝酸盐还存在热膨胀系数较低、高温过程中会发生相变等问题。

相比于 YSZ, 稀土 RETaO_4 陶瓷对于 CMAS 熔体表现出较好的抗 CMAS 腐蚀性能。

YTao_4 的氧离子电导率 ($7.6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) 明显低于 YSZ ($7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$), 表明稀土铝酸盐具有优异的氧障性能, 降低了黏结层的氧化速率和 TGO 的生长速率。

针对热障涂层材料对高温稳定性、高隔热性能、抗热冲击、抗热震、抗热疲劳等性能的要求, 其发展方向主要有以下几个方面。

1) 氧绝缘性和氧离子的传输机理: 通过成分优化设计, 降低涂层氧离子电导率, 减弱黏结层氧化

速率, 避免产生大量的热生长氧化物 (TGO)。

2) 涂层结构优化: 通过结构优化设计消除涂层界面应力, 提高热障涂层的服役寿命, 例如纳米结构涂层、双层结构、多层结构、梯度结构和复合涂层的制备。

3) 抗 CMAS 腐蚀: 采用低熔点自愈合材料或密封性涂层的方法阻止 CMAS 对热障涂层的腐蚀, 或制备防护相与 CMAS 反应生成更加难以融化、不继续与涂层发生反应的结晶体。

4) 高温相稳定性: 针对涂层制备过程中存在相变, 成分偏析等问题, 通过涂层成分和喷涂参数的调控, 研究涂层的相变机理, 解决因相变产生体积差导致涂层的失效问题; 通过掺杂稳定性元素如稀土 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 等, 或在喷涂粉中加入促熔剂, 降低粉末熔化温度等方式解决因高温产生的相变和成分偏析问题。

REFERENCES

- [1] 凌锡祥, 王玉璋, 王星, 等. 层状热障涂层孔隙微结构对其隔热性能影响的数值研究[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 408-414.
LING Xi-xiang, WANG Yu-zhang, WANG Xing, et al. Numerical study of effect of pore microstructure of layered thermal barrier coatings on thermal insulation performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 408-414.
- [2] 周洪, 李飞, 何博, 等. 等离子喷涂热障涂层的隔热性分析[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1609-1615.
ZHOU Hong, LI Fei, HE Bo, et al. SUN Bao-de. Analyses on thermal barrier effects of zirconia based thermal barrier coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(10): 1609-1615.
- [3] 李明伟, 朱景川, 向兴华, 等. 陶瓷/金属高温热障涂层研究进展[J]. 材料导报, 2000, 14(8): 19-21.
LI Ming-wei, ZHU Jing-chuan, XIANG Xing-hua, et al. Progress in study on ceramic/metal high-temperature thermal barrier coatings[J]. Materials Review, 2000, 14(8): 19-21.
- [4] 张罡, 武颖娜, 梁勇, 等. Al_2O_3 对等离子喷涂热障涂层高温氧化及热震性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 409-414.
ZHANG Gang, WU Ying-na, LIANG Yong, et al. Influence of Al_2O_3 additive on plasma sprayed thermal barrier

- coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 409–414.
- [5] 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]. 内蒙古: 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]. Inner Mongolia: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2014.
- [6] 肖金生, 江冰, 刘杰, 等. 陶瓷/金属梯度热障涂层的微结构与力学性能[J]. 武汉交通科技大学学报, 1998, 22(5): 453–456.
- XIAO Jin-sheng, JIANG Bing, LIU Jie, et al. Microstructures and mechanical properties of ceramic/metal gradient thermal barrier coatings[J]. Journal of Wuhan Transportation University, 1998, 22(5): 453–456.
- [7] 李春福, 单春艳, 王斌, 等. 纳米掺杂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 等离子喷涂涂层组织结构研究[J]. 纳米科技, 2008, 5(5): 55–61.
- LI Chun-fu, SHANG Chun-yan, WANG Bin, et al. Study of the structure of plasma spraying coating doping nanometer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ [J]. Nanoscience & Nanotechnology, 2008, 5(5): 55–61.
- [8] KARAOGLANLI A C, DOLEKER K M, DEMIREL B, et al. Effect of shot peening on the oxidation behavior of thermal barrier coatings[J]. Applied Surface Science, 2015, 354: 314–322.
- [9] CLARKE D R, LEVI C G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings[J]. Annual Review of Materials Research, 2003, 33: 383–417.
- [10] 徐前岗, 陆峰, 吴学仁, 等. $\text{NiCoCrAlYHf/EB-PVD}$ 热障涂层的热循环氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1519–1524.
- XU Qian-gang, LU Feng, WU Xue-ren, et al. Thermal cyclic oxidation behavior of $\text{NiCoCrAlYHf/EB-PVD}$ TBCs[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(9): 1519–1524.
- [11] 林锋, 于月光, 蒋显亮, 等. 等离子体喷涂纳米结构热障涂层微观组织及性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 482–487.
- LIN Feng, YU Yue-guang, JIANG Xian-liang, et al. Microstructures and properties of nanostructured TBCs fabricated by plasma spraying[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(3): 482–487.
- [12] WICKHAM D G. Use of lead pyrophosphate as a flux for crystal growth[J]. Journal of Applied Physics, 1962, 33(12): 3597–3598.
- [13] POLLOCK T M, LIPKIN D M, HEMKER K J. Multifunctional coating interlayers for thermal-barrier systems[J]. MRS Bulletin, 2012, 37(10): 923–931.
- [14] LIPKIN D M, KROGSTAD J A, GAO Y, et al. Phase evolution upon aging of air-plasma sprayed t' -zirconia coatings: I. Synchrotron X-ray diffraction[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(1): 290–298.
- [15] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R, FRIESER R. Introduction to ceramics[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1977, 124(3): 152C.
- [16] 向兴华, 朱景川, 尹钟大, 等. 等离子喷涂 $\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ 梯度涂层中 ZrO_2 组元的显微结构特征[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(3): 257–263.
- XIANG Xing-hua, ZHU Jing-chuan, YIN Zhong-da, et al. Microstructure of ZrO_2 in Plasma sprayed $\text{ZrO}_2/\text{NiCoCrAlY}$ graded coating [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 1997, 25(3): 257–263.
- [17] KULKARNI A, WANG Z, NAKAMURA T, et al. Comprehensive microstructural characterization and predictive property modeling of plasma-sprayed zirconia coatings[J]. Acta Materialia, 2003, 51(9): 2457–2475.
- [18] KEYVANI A, MOSTAFAVI N, BAHAMIRIAN M, et al. Synthesis and phase stability of zirconia-lanthania-ytterbia-ytria nanoparticles: A promising advanced TBC material[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2020, 8(2): 336–344.
- [19] LAVASANI H Q, VALEFI Z, EHSANI N, et al. Studying the effect of spraying parameters on the sintering of YSZ TBC using APS method[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 360: 238–246.
- [20] ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I. Direct crack measurements[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1981, 64(9): 533–538.
- [21] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280–284.
- [22] 陈涛. 纳米 8YSZ 热障涂层的热震寿命及 CMAS 腐蚀研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- CHEN Tao. Investigation of thermal shocking life and CMAS corrosion of nano 8YSZ thermal barrier coatings[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [23] WUENSCH B J, EBERMAN K W. Order-disorder phenomena in $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore oxides[J]. JOM, 2000, 52(7): 19–21.
- [24] 石清云. 高温相稳定化氧化锆粉末及热障涂层的制备和性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.

- SHI Qing-yun. Preparation and properties of high temperature stabilized zirconia powder and thermal barrier coating[D]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [25] YANG G J, CHEN Z L, LI C X, et al. Microstructural and mechanical property evolutions of plasma-sprayed YSZ coating during high-temperature exposure: comparison study between 8YSZ and 20YSZ[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(8): 1294–1302.
- [26] 朱正权, 黄永章, 李兴彦, 等. 氧化锆基热障涂层陶瓷材料的研究进展[J]. 金属功能材料, 2011, 18(2): 79–82.
- ZHU Zheng-quan, HUANG Yong-zhang, LI Xing-yan, et al. Research and development of zirconia ceramic thermal barrier coatings[J]. Metallic Functional Materials, 2011, 18(2): 79–82.
- [27] HE K, CHEN J J, WENG W X, et al. Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed Al_2O_3 -YSZ composite coatings[J]. Vacuum, 2018, 151: 209–220.
- [28] 刘超, 彭瑾, 张微, 等. 热障涂层技术应用进展[J]. 航天制造技术, 2012(4): 10–13, 26.
- LIU Chao, PENG Jin, ZHANG Wei, et al. Application progress of thermal barrier coatings technology[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2012(4): 10–13, 26.
- [29] 孙俊彬. 稀土六铝酸盐热障涂层失效机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- SUN Jun-bin. Failure mechanism of rare earth hexaaluminate thermal barrier coatings[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [30] XU Q, PAN W, WANG J D, et al. Rare-earth zirconate ceramics with fluorite structure for thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(1): 340–342.
- [31] SCHELLING P K, PHILLIPS S R, GRIMES R W. Optimum pyrochlore compositions for low thermal conductivity[J]. Philosophical Magazine Letters, 2004, 84(2): 127–137.
- [32] VASSEN R, CAO X Q, TIETZ F, BASU D, STÖVER D. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 83(8): 2023–2028.
- [33] OU G, LIU W, YAO L, WU H, PAN W. High conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanofibers by phase control[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(6): 1855–1861.
- [34] 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 Materialia, 2017, 126: 24–28.
- [35] WANG J, ZHOU Y, CHONG X Y, et al. Microstructure and thermal properties of a promising thermal barrier coating: YTao_4 [J]. Ceramics International, 2016, 42(12): 13876–13881.
- [36] ZHOU Y X, GAN M D, YU W, et al. First-principles study of thermophysical properties of polymorphous YTao_4 ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(12): 6467–6480.
- [37] FENG J, REN X R, WANG X Y, et al. Thermal conductivity of ytterbia-stabilized zirconia[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(1): 41–44.
- [38] CHEN L, HU M Y, WU P, et al. Thermal expansion performance and intrinsic lattice thermal conductivity of ferroelastic RETaO_4 ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(8): 4809–4821.
- [39] FENG J, SHIAN S, XIAO B, et al. First-principles calculations of the high-temperature phase transformation in yttrium tantalate[J]. Physical Review B, 2014, 90(9): 094102.
- [40] 陈琳, 冯晶. 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 和 RETa_3O_9 陶瓷热-力学性质研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40(6): 367–397.
- CHEN Lin, FENG Jing. Research progress of thermo-mechanical properties of rare earth tantalates RE_3TaO_7 and RETa_3O_9 ceramics[J]. Advanced Ceramics, 2019, 40(6): 367–397.
- [41] SHIAN S, SARIN P, GURAK M, et al. The tetragonal-monoclinic, ferroelastic transformation in yttrium tantalate and effect of zirconia alloying[J]. Acta Materialia, 2014, 69: 196–202.
- [42] CHEN L, JIANG Y H, CHONG X Y, et al. Synthesis and thermophysical properties of RETa_3O_9 (RE=Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) as promising thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(3): 1266–1278.
- [43] SUN J, WANG J, ZHANG H, et al. Preparation, structure, mechanical properties and thermal cycling behavior of porous $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 750: 1007–1016.
- [44] SUN J, WANG J, ZHOU X, et al. Microstructure and thermal cycling behavior of plasma-sprayed $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ coatings[J]. Ceramics international, 2018, 44(5): 5572–5580.
- [45] BEZERRA LOPES F W, DE SOUZA C P, DE MORAIS A M V, et al. Determination of $\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ pyrochlore phases from monazite-allanite ores[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(3/4): 167–172.
- [46] CAO X Q, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum—

- cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature applications[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(17): 1438–1442.
- [47] CAO X Q, VASSEN R, JUNG W, et al. Thermal stability of lanthanum zirconate plasma-sprayed coating[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 84(9): 2086–2090.
- [48] MA W, MA Y, GONG sheng kai, et al. Thermal cycling behavior of lanthanum-cerium oxide thermal barrier coatings prepared by air plasma spraying[J]. *Key Engineering Materials*, 2007, 336/337/338: 1759–1761.
- [49] YAMAMURA H, NISHINO H, KAKINUMA K, et al. Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb)[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2003, 111(1300): 902–906.
- [50] 张小锋, 周克崧, 刘敏, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积 Si/莫来石/ Yb_2SiO_5 环境障涂层[J]. *无机材料学报*, 2018, 33(3): 325–330.
- ZHANG Xiao-feng, ZHOU Ke-song, LIU Min, et al. Preparation of Si/mullite/ Yb_2SiO_5 environment barrier coating(EBC) by plasma spray-physical vapor deposition(PS-PVD) [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(3): 325–330.
- [51] HE R J, QU Z L, CHENG X M. Effects of starch addition amount on microstructure, mechanical properties and room temperature thermal conductivity of porous Y_2SiO_5 ceramics[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 2257–2262.
- [52] ZHONG X, NIU Y R, LI H, et al. Comparative study on high-temperature performance and thermal shock behavior of plasma-sprayed Yb_2SiO_5 and $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 349: 636–646.
- [53] BONDAR I A. A physicochemical study of lanthanide orthophosphates[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1976, 21: 1126–1128.
- [54] HIKICHI Y, NOMURA T. Melting temperatures of monazite and xenotime[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70(10): C–252.
- [55] WINTER M R, CLARKE D R. Oxide materials with low thermal conductivity[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(2): 533–540.
- [56] SUJITH S, KUMAR S A, MANGALAREJA R, et al. Porous to dense LaPO_4 sintered ceramics for advanced refractories[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(9): 15121–15129.
- [57] FENG J, XIAO B, ZHOU R, et al. Anisotropy in elasticity and thermal conductivity of monazite-type REPO_4 (RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu and Gd) from first-principles calculations[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(19): 7364–7383.
- [58] DU A B, WAN C L, QU Z X, et al. Thermal conductivity of monazite-type REPO_4 (RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd) [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(11): 2687–2692.
- [59] FENG J, XIAO B, ZHOU R, et al. Thermal expansion and conductivity of $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (RE=La, Nd, Sm, Gd, Er and Yb) pyrochlores[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(5): 401–404.
- [60] FENG J, XIAO B, QU Z X, et al. Mechanical properties of rare earth stannate pyrochlores[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(20): 201909.
- [61] BHALLA A S, GUO R Y, ROY R. The perovskite structure—A review of its role in ceramic science and technology[J]. *Materials Research Innovations*, 2000, 4(1): 3–26.
- [62] GUO R Y, BHALLA A S, CROSS L E. $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ single crystal fiber grown by the laser heated pedestal growth technique[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75(9): 4704–4708.
- [63] JARLIGO M O, MACK D E, VASSEN R, et al. Application of plasma-sprayed complex perovskites as thermal barrier coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, 18(2): 187–193.
- [64] GELL M, WANG J W, KUMAR R, et al. Higher temperature thermal barrier coatings with the combined use of yttrium aluminum garnet and the solution precursor plasma spray process[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2018, 27(4): 543–555.
- [65] SU Y J, TRICE R W, FABER K T, et al. Thermal conductivity, phase stability, and oxidation resistance of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)/ Y_2O_3 - ZrO_2 (YSZ) thermal-barrier coatings [J]. *Oxidation of Metals*, 2004, 61(3): 253–271.
- [66] 孙亚男, 赵小军, 周延春. 稀土铝酸盐 ($\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) 的研究现状与应用[J]. *陶瓷学报*, 2020, 41(3): 317–333.
- SUN Ya-nan, ZHAO Xiao-jun, ZHOU Yan-chun. Progress and Prospective of Rare Earth Aluminates: $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ [J]. *Acta Ceramica Sinica*, 2020, 41(3): 317–333.
- [67] TURCER L R, PADTURE N P. Towards multifunctional thermal environmental barrier coatings (TEBCs) based on rare-earth pyrosilicate solid-solution ceramics[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 154: 111–117.
- [68] 陈守刚, 尹衍升, 周春华, 等. 氧化锆相变稳定机制的研究进展及应用[J]. *硅酸盐通报*, 2004, 23(3): 73–76.
- CHENG Shou-gang, YIN Yan-sheng, ZHOU Chun-hua, et

- al. Application and study on the mechanism of the phase-stabilized zirconia[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 23(3): 73–76.
- [69] ILAVSKY J, WALLACE J, STALICK J K. Thermal spray yttria-stabilized zirconia phase changes during annealing[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10(3): 497–501.
- [70] 曹学强. 热障涂层材料[J]. 功能材料信息, 2007, (5): 55–56.
- CAO Xue-qiang. Thermal barrier coating material[J]. Functional Materials Information, 2007(5): 55–56.
- [71] ZHAO H L, LI X, JU F, et al. Effects of particle size of 8 mol% Y_2O_3 stabilized ZrO_2 (YSZ) and additive Ta_2O_5 on the phase composition and the microstructure of sintered YSZ electrolyte[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 200(1/2/3): 199–204.
- [72] KHOR K A, YANG J. Lattice parameters, tetragonality (c/a) and transformability of tetragonal zirconia phase in plasma-sprayed ZrO_2 - Er_2O_3 coatings[J]. Materials Letters, 1997, 31(1/2): 23–27.
- [73] KHOR K A, YANG J. Plasma sprayed ZrO_2 - Sm_2O_3 coatings: lattice parameters, tetragonality (c/a) and transformability of tetragonal zirconia phase[J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 16(12): 1002–1004.
- [74] KHOR K A, YANG J. Rapidly solidified neodymia-stabilised zirconia coatings prepared by DC plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 96(2/3): 313–322.
- [75] DREXLER J M, GLEDHILL A D, SHINODA K, et al. Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2011, 23(21): 2419–2424.
- [76] KRÄMER S, FAULHABER S, CHAMBERS M, et al. Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 490(1/2): 26–35.
- [77] BRAUE W. Environmental stability of the YSZ layer and the YSZ/TGO interface of an in-service EB-PVD coated high-pressure turbine blade[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(7): 1664–1675.
- [78] 马祥, 王者. TGO对YSZ热障涂层热循环寿命的影响[J]. 焊接技术, 2019, 48(11): 12–15.
- MA Xiang, WANG Zhe. Effect of TGO on thermal cycle life of YSZ thermal barrier coatings[J]. Welding Technology, 2019, 48(11): 12–15.
- [79] SHEN Z Y, LIU G X, MU R D, et al. Effects of Er stabilization on thermal property and failure behavior of $Gd_2Zr_2O_7$ thermal barrier coatings[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109418.
- [80] SHEN Z Y, LIU Z, MU R D, et al. LaGdZrO/YSZ thermal barrier coatings by EB-PVD: Microstructure, thermal properties and failure mechanism[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2021, 5: 100073.
- [81] SHEN Z Y, LIU Z, LIU G X, et al. GdYbZrO thermal barrier coatings by EB-PVD: phase, microstructure, thermal properties and failure[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 24: 101123.
- [82] 张少朋. $Gd_2(Ce_xZr_{1-x})_2O_7$ 型稀土锆酸盐的热物理性能与抗CMAS腐蚀性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2020.
- ZHANG Shao-peng. Study on the thermophysical properties and CMAS corrosion resistance of $Gd_2(Ce_xZr_{1-x})_2O_7$ rare earth zirconate[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.
- [83] WANG J, WANG J X, ZHANG Y B, et al. Flux synthesis and chemical stability of Nd and Ce co-doped $(Gd_{1-x}Nd_x)_2(Zr_{1-x}Ce_x)_2O_7$ ($0 \leq x \leq 1$) pyrochlore ceramics for nuclear waste forms[J]. Ceramics International, 2017, 43(18): 17064–17070.
- [84] WAN C L, QU Z X, DU A B, et al. Order-disorder transition and unconventional thermal conductivities of the $(Sm_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$ series[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(2): 592–596.
- [85] ZHAO Z F, XIANG H M, DAI F Z, et al. $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})_2Zr_2O_7$: a novel high-entropy ceramic with low thermal conductivity and sluggish grain growth rate[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(11): 2647–2651.
- [86] WAN C L, QU Z X, DU A B, et al. Influence of B site substituent Ti on the structure and thermophysical properties of $A_2B_2O_7$ -type pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ [J]. Acta Materialia, 2009, 57(16): 4782–4789.
- [87] WAN C L, PAN W, XU Q, et al. Effect of point defects on the thermal transport properties of $(La_xGd_{1-x})_2Zr_2O_7$: experiment and theoretical model[J]. Physical Review B, 2006, 74(14): 144109.
- [88] PAN W, WAN C L, XU Q, et al. Thermal diffusivity of samarium-gadolinium zirconate solid solutions[J]. Thermochemica Acta, 2007, 455(1/2): 16–20.
- [89] YAMAZAKI S, YAMASHITA T, MATSUI T, et al. Thermal expansion and solubility limits of plutonium-doped lanthanum zirconates[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 294(1/2): 183–187.
- [90] CAO X Q, VASSEN R, TIETZ F, et al. New double-ceramic-

- layer thermal barrier coatings based on zirconia-rare earth composite oxides[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(3): 247–251.
- [91] JANG B K, MATSUBARA H. Hardness and young's modulus of nanoporous EB-PVD YSZ coatings by nanoindentation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 402(1/2): 237–241.
- [92] GADAG S, SUBBARAYAN G, BARKER W. Thermo-elastic properties of dense YSZ and porous Ni-ZrO₂ monolithic and isotropic materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(4): 1221–1232.
- [93] OZGURLUK Y, DOLEKER K M, AHLATCI H, et al. Investigation of calcium - magnesium-alumino-silicate (CMAS) resistance and hot corrosion behavior of YSZ and La₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings (TBCs) produced with CGDS method[J]. *Surf Coat Technol*, 2021, 411: 126969.
- [94] LIU L, XU Q, WANG F C, ZHANG H S. Thermophysical properties of complex rare-earth zirconate ceramic for thermal barrier coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(7): 2398–2401.
- [95] REN X R, PAN W. Mechanical properties of high-temperature-degraded yttria-stabilized zirconia[J]. *Acta Materialia*, 2014, 69: 397–406.
- [96] CHEVALIER J, GREMILLARD L, VIRKAR A V, et al. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(9): 1901–1920.
- [97] 李文连. 钽酸铈系列荧光粉的发光及电学性能[J]. *发光快报*, 1992(2): 44–47.
- LI Wen-lian. Luminescence and electrical properties of yttrium tantalate phosphors[J]. *Luminescence Express*, 1992(2): 46–49.
- [98] CHO S. Synthesis and luminescence properties of YTaO₄: RE³⁺ (RE=Eu, Dy) phosphors[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2019, 74(7): 707–712.
- [99] PITEK F M, LEVI C G. Opportunities for TBCs in the ZrO₂-YO_{1.5}-Ta₂O₅ system[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(12): 6044–6050.
- [100] SIQUEIRA K P F, CARVALHO G B, DIAS A. Influence of the processing conditions and chemical environment on the crystal structures and phonon modes of lanthanide orthotantalates[J]. *Dalton Transactions (Cambridge, England: 2003)*, 2011, 40(37): 9454–9460.
- [101] LIMARGA A M, SHIAN S, LECKIE R M, et al. Thermal conductivity of single- and multi-phase compositions in the ZrO₂-Y₂O₃-Ta₂O₅ system[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(12): 3085–3094.
- [102] VOLOSHYNA O, NEICHEVA S V, STARZHINSKIY N G, et al. Luminescent and scintillation properties of orthotantalates with common formulae RETaO₄ (RE=Y, Sc, La, Lu and Gd) [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2013, 178(20): 1491–1496.
- [103] WU M Q, LIU X L, GU M, et al. Characterization and luminescence properties of Sol-gel derived M'-type LuTaO₄: Ln³⁺ (Ln=Pr, Sm, Dy) phosphors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 60: 652–658.
- [104] 王松. 稀土钽酸盐“相变开关”型激光防护材料设计及性能研究, 北京理工大学, 2016.
- WANG Song. Design and properties study of “phase transition-optical switching” rare earth tantalate for laser protection application[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [105] LI B, GU Z N, LIN J H, et al. X-ray luminescence properties of rare-earth doped orthotantalate[J]. *Materials Research Bulletin*, 2000, 35(12): 1921–1931.
- [106] EBISU S, MORITA H, NAGATA S. Influence of cubic crystal field on the magnetic susceptibility of defect-perovskite RTa₃O₉ (R=rare earth)[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, 61(1): 45–65.
- [107] YOKOGAWA Y, YOSHIMURA M, SŌMIYA S. Order-disorder in R₃TaO₇ (R=rare earth) phases[J]. *Solid State Ionics*, 1988, 28/29/30: 1250–1253.
- [108] WAKESHIMA M, NISHIMINE H, HINATSU Y. Crystal structures and magnetic properties of rare earth tantalates RE₃TaO₇ (RE=rare earths)[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16(23): 4103–4120.
- [109] ZHAO M, REN X R, YANG J, et al. Thermo-mechanical properties of ThO₂-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ for thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(1): 501–508.
- [110] 朱嘉桐, 楼志豪, 张萍, 等. 稀土钽酸盐 (RETaO₄) 高熵陶瓷的制备与热学性能研究[J]. *无机材料学报*, 2021, 36(4): 411–417.
- ZHU Jia-tong, LOU Zhi-hao, ZHANG Ping, et al. Preparation and thermal properties of rare earth tantalates (RETaO₄) high-entropy ceramics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(4): 411–417.
- [111] ZHOU Y X, ZHOU Y, WU P, et al. Thermal properties of Y_{1-x}Mg_xTaO_{4-x/2} ceramics via anion sublattice adjustment[J].

- Rare Metals, 2020, 39(5): 545–554.
- [112] ZHANG H S, YU H P, CHEN X G, et al. Preparation and thermophysical properties of $\text{Sm}_2\text{YbTaO}_7$ and Sm_2YTaO_7 [J]. Ceramics International, 2016, 42(13): 14695–14699.
- [113] ZHENG Q, WU F S, CHEN L, et al. Thermophysical and mechanical properties of YTbO_4 ceramic by niobium substitution tantalum[J]. Materials Letters, 2020, 268: 127586.
- [114] 陈琳, 汪俊, 冯晶. 稀土钽酸盐陶瓷热障涂层的研究进展[J]. 中国材料进展, 2017, 36(12): 938–948.
- CHEN Lin, WANG Jun, FENG Jing. Research progress of rare earth tantalate ceramics as thermal barrier coatings[J]. Materials China, 2017, 36(12): 938–948..
- [115] CLARKE D R. Zirconia-doped yttrium tantalates as a potential next generation thermal barrier coating material[C]// Thermal Barrier Coatings IV. Cologne: German Aerospace Center, 2014.
- [116] WU P, HU M, CHEN L, et al. Investigation on microstructures and thermo-physical properties of ferroelastic $(\text{Y}_{1-x}\text{Dy}_x)\text{TaO}_4$ ceramics[J]. Materialia, 2018, 4: 478–486.
- [117] WANG J, WU F S, ZOU R A, 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.
- [118] PUJOL G, ANSART F, BONINO J P, et al. Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 237: 71–78.
- [119] KRAUSE A R, GARCES H F, SENTURK B S, et al. $2\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ thermal barrier coatings resistant to degradation by molten CMAS: Part II. Interactions with sand and fly ash[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(12): 3950–3957.
- [120] WU J, GUO H B, GAO Y Z, et al. Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(10): 1881–1888.
- [121] FOP S, MCCOMBIE K S, WILDMAN E J, et al. High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite[J]. Nature Materials, 2020, 19(7): 752–757.
- [122] ZHANG C, LI C J, ZHANG G, et al. Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte[J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 137(1/2/3): 24–30.
- [123] 章天金, 张端明, 王世敏. YSZ 薄膜的溶胶—凝胶法制备及其电导性能[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(4): 440–446.
- ZHANG Tian-jin, ZHANG Duan-ming, WANG Shi-min. The preparation of YSZ films by sol gel method and their electrical conductivity[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1997, 25(4): 440–446.
- [124] KAHN A, LEJUS A M, MADSAK M, et al. Preparation, structure, optical, and magnetic properties of lanthanide aluminate single crystals $(\text{LnMAI}_{11}\text{O}_{19})$ [J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52(11): 6864–6869.
- [125] 谢敏, 宋希文, 赵鸣, 等. 镁基铝酸镧的合成及其热物理性能研究[C]//2010年全国冶金物理化学学术会议专辑(上册). 马鞍山: [s.n.], 2010: 314–317.
- XIE Min, SONG Xi-wen, ZHAO Ming, et al. Synthesis and thermo-physical properties of lanthanum magnesium aluminate[C]//Proceedings of the 2010 National Conference on Metallurgical Physical Chemistry (Volume 1). Ma'an Shan: [s.n.], 2010: 314–317.
- [126] GADOW R, LISCHKA M. Lanthanum hexaaluminate—novel thermal barrier coatings for gas turbine applications—materials and process development[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 151/152: 392–399.
- [127] ZHU R X, LIU Z G, OUYANG J H, et al. Preparation and characterization of $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (Ln=La, Nd, Gd) ceramic powders[J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 8841–8846.
- [128] 陈小龙, 张彦飞, 许振华, 等. 等离子喷涂稀土六铝酸盐热障涂层[J]. 热喷涂技术, 2009, (2): 43–47.
- CHEN Xiao-long, ZHANG Yan-fei, XU Zhen-hua, et al. Plasma-sprayed rare earth hexaaluminate coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2009, 1(2): 43–47.
- [129] BREGIROUX D, LUCAS S, CHAMPION E, et al. Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO_4 with RE= La, Ce or Y[J]. J Eur Ceram Soc, 2006, 26(3): 279–287.
- [130] KUTTY K V G, RAJAGOPALAN S, MATHEWS C K, et al. Thermal expansion behaviour of some rare earth oxide pyrochlores[J]. Materials Research Bulletin, 1994, 29(7): 759–766.
- [131] ZHANG H S, SHI L, ZHAO Y D, et al. Thermal conductivities and thermal expansion coefficients of $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ ceramics[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2015, 24(9): 3394–3399.
- [132] ZHANG H S, YAN S Q, CHEN X G. Preparation and thermophysical properties of fluorite-type samarium-dysprosium-cerium oxides[J]. Journal of the European

- Ceramic Society, 2014, 34(1): 55–61.
- [133] ZHANG H S, CHEN X G, LI G, et al. Influence of Gd₂O₃ addition on thermophysical properties of La₂Ce₂O₇ ceramics for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(14): 3693–3700.
- [134] 罗颐秀. 稀土硅酸盐材料热学性能的理论研究及声子工程调控[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- LUO Yi-xiu. Theoretical investigation and phonon engineering on thermal properties of rare-earth silicates[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [135] 田志林. 几种稀土硅酸盐陶瓷的预测、制备和性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- TIAN Zhi-lin. Prediction, preparation and properties of several rare earth silicate ceramics[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [136] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J M, et al. Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE₂SiO₅ (RE=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(1): 189–202.
- [137] 侯伟骛, 卢晓亮, 高丽华, 等. Yb₂SiO₅ 稀土硅酸盐环境障涂层研究进展[J]. 热喷涂技术, 2019, 11(3): 7–13, 37.
- HOU Wei-ao, LU Xiao-liang, GAO Li-hua, et al. Research progress on Yb₂SiO₅ rare earth silicates environmental barrier coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2019, 11(3): 7–13, 37.
- [138] UN Z Q, WANG J Y, LI M S, et al. Mechanical properties and damage tolerance of Y₂SiO₅[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(15): 2895–2901.
- [139] EATON H E, LINSEY G D. Accelerated oxidation of SiC CMC's by water vapor and protection via environmental barrier coating approach[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14/15): 2741–2747.
- [140] 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.
- [141] KENNEDY B J, HUNTER B A, HOWARD C J. Structural and bonding trends in tin pyrochlore oxides[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 130(1): 58–65.
- [142] TSAI C C, TENG H. Synthesis of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ microwave ceramics through a sol-gel route using acetate salts[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 87(11): 2080–2085.
- [143] ZHANG Y F, LI Q, MA X F, et al. Synthesis and high-pressure sintering of lanthanum magnesium hexaaluminate[J]. Materials Letters, 2008, 62(6/7): 923–925.
- [144] PADTURE N P, KLEMENS P G. Low thermal conductivity in garnets[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 80(4): 1018–1020.
- [145] WANG Y H, LIU Z G, OUYANG J H, et al. Preparation and thermophysical properties of LaMgAl₁₁O₁₉-Yb₃Al₅O₁₂ ceramic composites[J]. Ceramics International, 2011, 37(7): 2489–2493.
- [146] SAKAGUCHI I, HANEDA H, TANAKA J, et al. Effect of composition on the oxygen tracer diffusion in transparent yttrium aluminium garnet (YAG) ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(6): 1627–1632.
- [147] LIU B, LIU Y C, ZHU C H, et al. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(5): 833–851.
- [148] MORÁN-RUIZ A, VIDAL K, LARRAÑAGA A, et al. Characterization of Ln₄Al₂O₉ (Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb) rare-earth aluminates as novel high-temperature barrier materials[J]. Ceramics International, 2018, 44(8): 8761–8767.

Research progress of high-temperature thermal barrier coating materials

WANG Jun¹, ZHANG Yu-xuan¹, CHONG Xiao-yu¹, ZHANG Zhi-bin², LIANG Xiu-bin², FENG Jing¹

(1. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China;

2. National Innovation Institute of Defense Technology,
Chinese People's Liberation Army Academy of Military Sciences, Beijing 100071, China)

Abstract: The development of ultra-high temperature, high thermal insulation and long-life thermal barrier coatings (TBC) has become a research hotspot in the field of high temperature thermal protective coatings. The thermo-physical properties of both traditional and potential thermal barrier coating materials were summarized, their advantages and disadvantages were reviewed. In addition, in this work, the anti-CMAS corrosion properties of rare earth tantalate RETaO_4 at 1400 °C were investigated, and the oxygen ion conductivity of YTaO_4 and YSZ at 600–900 °C was measured by AC impedance spectroscopy, and the growth rate of TGO in the YTaO_4 coating system was investigated. The results show that RETaO_4 has strong corrosion resistance to CMAS, YTaO_4 has lower oxygen ion conductivity than that of YSZ, which reduces the oxidation rate of the bonding layer and the growth rate of TGO. Finally, the future directions of TBC development were prospected, such as oxygen insulation and oxygen ion transport mechanism, coating structure optimization, CMAS corrosion resistance and high temperature phase stability.

Key words: thermal barrier coating; thermo-physical properties; rare earth tantalate; anti-CMAS corrosion; oxygen ion conductivity

Foundation item: Project(91960103) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (202102AB080019) supported by the Rare and Precious Metals Material Genetic Engineering Project of Yunnan Province, China; Project(202101AW070011) supported by the Fundamental Research Plan of Yunnan Province, China

Received date: 2021-12-13; **Accepted date:** 2022-01-20

Corresponding author: CHONG Xiao-yu; Tel: +86-15887232546; E-mail: chongxiaoyu007@163.com
LIANG Xiu-bing; E-mail: liangxb_d@163.com

(编辑 何学锋)