

# 稀土锆酸盐热障涂层的合金化改性研究进展

董智杰, 付前刚, 胡逗

(西北工业大学 陕西省纤维增强轻质复合材料重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 热障涂层 (TBCs) 是提升航空发动机热端部件工作温度上限的有效途径之一。稀土锆酸盐 ( $RE_{2-x}Zr_{2+x}O_{7+x/2}$ ) 因其低热导率和良好的高温相稳定性被视为新一代热障涂层候选材料。鉴于稀土锆酸盐性能具有强的可设计性, 本文从合金化设计思路出发, 围绕力学、热物理和抗腐蚀性能综述了稀土锆酸盐涂层常规合金化和高熵化改性的国内外研究进展, 并基于当前研究不足对后续工作提出展望。

**关键词:** 热障涂层; 稀土锆酸盐; 合金化; 高熵化

中图法分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)06-1770-11

近年来, 随着我国航空技术的进步, 航空燃气轮机向着更高推重比、更高进口温度的方向发展。据估算, 推重比为 10 的一级涡轮前进口温度约为 1950 K, 推重比为 12~15 时达 2100 K 以上, 而当推重比提高至 15~20, 进口温度将高达 2350 K<sup>[1]</sup>。以美国 Pratt Whitney 公司研制的 F119 第五代航空发动机为例<sup>[2-3]</sup>, 其推重比为 10.8, 涡轮前进口温度为 1900 K, 远超当前推重比为 7~8 的主流第 3 代发动机涡轮进口温度 (1680~1750 K)。根据当前发展需求, 新一代高推重比一级发动机叶片表面服役温度将超过 1673 K, 远高于 Ni 基高温合金的长时热暴露温度极限 (1473~1523 K)<sup>[4]</sup>, 如何提升叶片工作温度上限成为未来航空发动机发展亟需解决的问题之一。在现有技术下, 提升 Ni 基合金耐温性、借助气膜冷却技术降温和采用热障涂层隔热是最具可行性的 3 大措施, 其中热障涂层技术<sup>[5-6]</sup>是目前低成本高效提升叶片使用温度上限的最佳途径 (图 1a)。研究表明: 在涡轮叶片表面涂覆 150~300  $\mu\text{m}$  厚的热障涂层可以使 Ni 基合金表面工作温度降低 50~150 K, 相当于过去 50 年间高温单晶基体提高温度的总和<sup>[7]</sup>, 因此, 发展热障涂层技术成为研发高推重比航空发动机的关键。

典型的热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 结构包含陶瓷层 (TC)、热生长氧化物层 (TGO)、粘结层 (BC) 和基体 4 部分, 如图 1b 所示, 其中陶瓷层是决定 TBCs 隔热能力的关键。氧化钇稳定的氧化锆 ( $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$ , YSZ) 是目前研究最为成熟的陶瓷层材料, 但在较高温度下 (>1473 K) YSZ

涂层寿命极易因  $t\text{-}ZrO_2 \rightarrow m\text{-}ZrO_2$  相变而受损<sup>[8-9]</sup>。在此基础上, 研究人员进一步研究了具有更低热导率、更佳高温相稳定性和优异抗腐蚀性能的新型 TBCs 陶瓷层材料: 稀土锆酸盐 ( $RE_2Zr_2O_7$ , RE 为稀土元素), 但较低的热膨胀系数和较差的断裂韧性严重影响稀土锆酸盐涂层的使用寿命, 使其难以长时稳定工作, 提升稀土锆酸盐涂层热物理性能和力学性能成为目前研究工作的重点。

稀土锆酸盐涂层性能受制备工艺影响显著, 其中大气等离子喷涂 (APS) 技术制备涂层隔热性能优异, 但存在大量孔隙和裂纹, 电子束-物理气相沉积 (EB-PVD) 技术制备涂层与基体结合力强, 但垂直缝隙的存在会提高涂层的热导率。其他制备技术如超音速火焰喷涂 (HVOF)、化学气相沉积 (CVD)、等离子喷涂-物理气相沉积 (PS-PVD) 等<sup>[10-15]</sup>研究较少且同样存在不足, 改性处理成为稀土锆酸盐涂层性能调控的必要途径。当前的改性思路主要分为结构设计和成分设计, 从涂层结构角度来看, 单层结构涂层制备流程简单但高温寿命较短, 多层结构和梯度结构等新型结构设计虽然能在一定程度缓解涂层层间热失配, 但往往热力学状态复杂且制备工艺繁琐<sup>[16-18]</sup>。从成分设计角度来看, 稀土锆酸盐的成分设计可分为常规合金化改性和高熵化改性。常规合金化改性主要通过掺杂金属组元改变材料原有晶体结构进而实现性能调控, 高熵化改性利用晶格畸变、短程有序和缓慢扩散得到热力学稳定且综合性能优异的高熵材料, 其中高熵化改性已成为目前陶瓷领域研究的热点。

收稿日期: 2023-06-02

基金项目: 国家自然科学基金 (52125203, 51821091, 52002321)

作者简介: 董智杰, 男, 2000 年生, 硕士生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, E-mail: zhijiedong@mail.nwpu.edu.cn

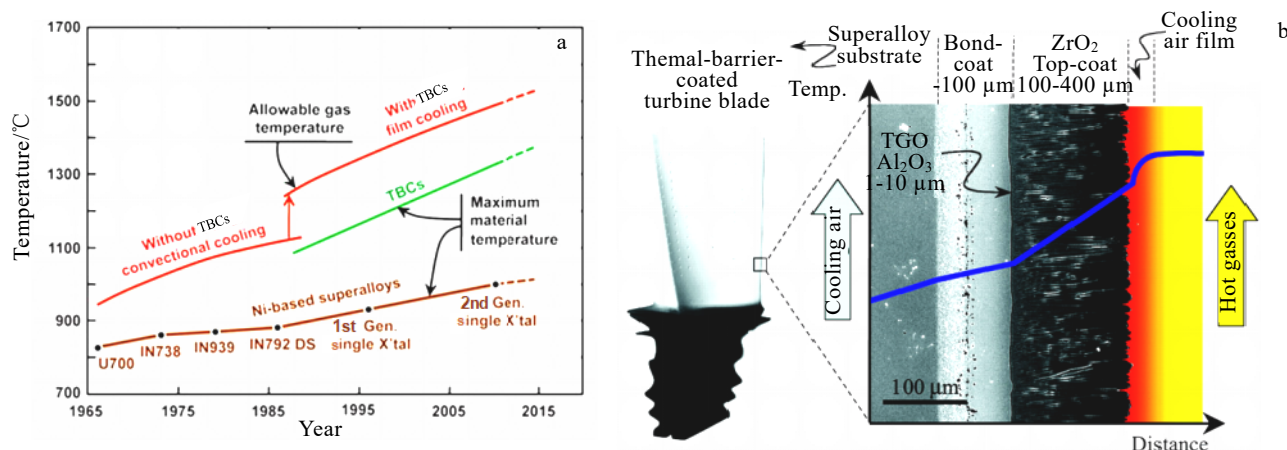


图 1 Ni 基合金和 TBCs 在过去 50 年间耐高温能力进展及典型 TBCs 结构

Fig.1 Progression of temperature capabilities of Ni-based superalloys and (TBCs) over the past 50 years (a); cross-sectional SEM image of EB-PVD TBCs (schematic diagram showing the temperature reduction provided by the TBCs) (b)

本文根据近年来稀土锆酸盐在常规合金化改性和高熵化改性方面的研究进展进行综述, 着重介绍其热物理性能、力学性能和抗腐蚀性能的研究成果, 并展望未来稀土锆酸盐 TBCs 材料的研究重点和发展方向。

## 1 稀土锆酸盐的常规合金化改性

稀土锆酸盐  $RE_2Zr_2O_7$  隶属于  $A_2B_2O_7$  型氧化物陶瓷, 常压下主要以缺陷萤石型和烧绿石型结构存在。由于  $A_2B_2O_7$  陶瓷的晶体结构取决于  $A^{3+}$  与  $B^{4+}$  的离子半径比, 而材料的性能又与其组织结构密切相关, 因此通过固溶结构相近的  $A$  位或  $B$  位原子, 改变材料的晶体结构进而实现材料性能调控, 有望得到热物理、力学和抗腐蚀性能优异的热障涂层用稀土锆酸盐陶瓷材料。

### 1.1 热物理性能

稀土锆酸盐用作热障涂层虽然具有较低的热导率, 但其热膨胀系数同样较低 ( $\sim 10 \times 10^{-6} K^{-1}$ ), 高温下会与基体 ( $18 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) 产生相当大的热应力失配。为弥补这一不足, 常向稀土锆酸盐陶瓷引入结构相近的  $A$  位或  $B$  位原子, 通过产生缺陷增加热量传输损耗并降低材料晶格能, 在提高热膨胀系数的同时进一步降低热导率。

稀土锆酸盐的晶体结构与其离子半径相关, 当  $1.46 \leq r(RE^{3+})/r(Zr^{4+}) \leq 1.61$  时为有序烧绿石结构, 当  $1.35 \leq r(RE^{3+})/r(Zr^{4+}) \leq 1.44$  时为无序缺陷萤石结构, 即当  $RE=La \sim Gd$  时  $RE_2Zr_2O_7$  为烧绿石结构, 当  $RE=Tb \sim Lu$  时  $RE_2Zr_2O_7$  为缺陷萤石结构<sup>[19]</sup>, 因此, 处于烧绿石结构和缺陷萤石结构的临界处的  $Gd_2Zr_2O_7$

因其优异的热物理性能成为稀土锆酸盐领域的重要研究对象之一。

Schelling 等<sup>[20]</sup>通过分子动力学模拟预测了 40 种烧绿石结构稀土锆酸盐  $A_2B_2O_7$  的热导率 ( $A=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Er, Lu$ ;  $B=Ti, Mo, Sn, Zr, Pb$ ), 发现热导率与  $A$  位离子半径的大小相关性较低, 但随着  $B$  位离子半径的增加, 稀土锆酸盐热导率逐渐降低, 其中  $Gd_2Zr_2O_7$  的热导率达到最低 (见图 2a)。这可能是由于  $B$  位离子半径较小, 离子电荷较大, 仅与氧离子配位形成六个键长相对较短的  $B-O$  强键, 而  $A$  位离子半径较大, 配位数较高且与氧离子距离大, 与 8 个氧离子通过较弱的键配位, 因此  $B-O$  键的能量对晶格应变的变化更敏感, 改变  $B$  离子的大小对材料性能的影响更大。Kutty 等<sup>[21]</sup>研究了  $RE_2B_2O_7$  ( $RE=La \sim Gd, B=Zr, Hf$ ) 烧绿石氧化物在 298~1500 K 下的热膨胀系数, 发现对于给定的  $B$  位原子, 热膨胀系数随稀土元素原子序数的增加而增加, 而在  $Zr$  和  $Hf$  系列化合物之间, 锆酸盐的热膨胀系数更高。

#### 1.1.1 $A$ 位取代

目前对于  $Gd_2Zr_2O_7$  陶瓷性能报道的差异较大, 这可能与所研究样品中微观结构和杂质水平的非特征性差异有关。Guo 等<sup>[22]</sup>采用化学共沉淀结合煅烧法制备了  $(RE_{0.9}Sc_{0.1})_2Zr_2O_7$  和  $RE_2Zr_2O_7$  ( $RE=La, Sm, Dy, Er$ ) 陶瓷, 其与  $(RE_{0.9}Sc_{0.1})_2Zr_2O_7$ 、 $RE_2Zr_2O_7$  ( $RE=Gd, Nd$ ) 陶瓷的热膨胀系数对比如图 2b 所示, 对于具有烧绿石结构的  $La_2Zr_2O_7$  和  $Sm_2Zr_2O_7$ , 由于  $Sc^{3+}$  离子占据间隙位置, 形成  $O^{2-}$  间隙离子并占据烧绿石中的空位, 增加了 48f 氧参数, 此外,  $Sc_2O_3$  掺杂还扩展了



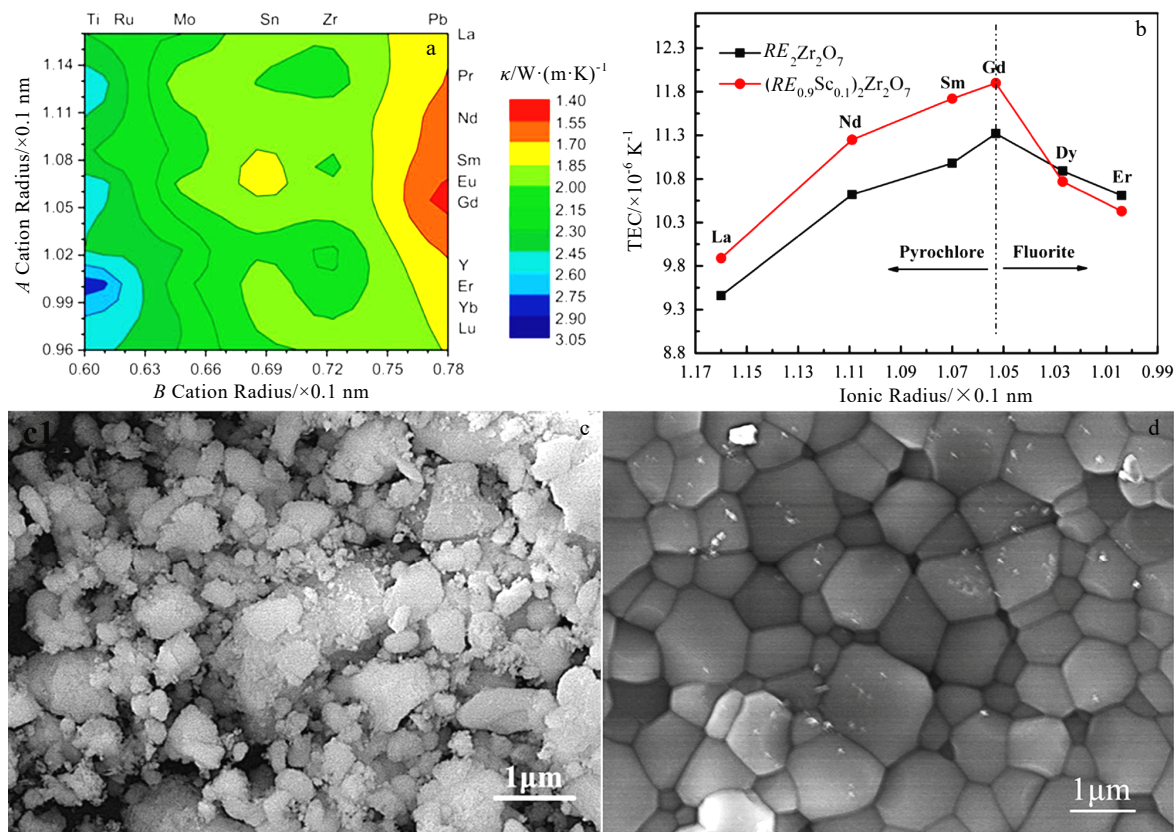


图2 1473 K 下  $A_2B_2O_7$  热导率与离子半径的等高线图,  $(RE_{0.9}Sc_{0.1})_2Zr_2O_7$  和  $RE_2Zr_2O_7$  ( $RE=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er$ ) 陶瓷热膨胀系数及  $(Sm_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  陶瓷形貌

Fig.2 Contour map of thermal conductivity determined at 1473 K by simulation, as a function of ionic radius of the A and B ions for pyrochlores  $A_2B_2O_7$ <sup>[20]</sup> (a); TECs of  $(RE_{0.9}Sc_{0.1})_2Zr_2O_7$  and  $RE_2Zr_2O_7$  ( $RE=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er$ ) ceramics<sup>[22]</sup> (b); typical micromorphologies of  $(Sm_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  ( $x=0.5$ ) ceramic powders (c) and  $(Sm_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  ( $x=0.3$ ) bulk ceramic<sup>[25]</sup> (d)

$RE_2Zr_2O_7$  ( $RE=La, Sm, Dy, Er$ ) 晶格, 导致离子间距离增大, 晶体能量降低, 表现出较高的热膨胀系数。然而, 对于具有萤石结构的  $Dy_2Zr_2O_7$  和  $Er_2Zr_2O_7$ ,  $Sc_2O_3$  掺杂不能改变马德隆常数, 但会减小电子间距离, 因此晶体能量升高, 热膨胀系数减小。

为进一步提升  $Gd_2Zr_2O_7$  陶瓷的热物理性能, Zhen 等<sup>[23]</sup>采用 EB-PVD 法制备了  $Yb_2O_3$  掺杂  $Gd_2Zr_2O_7$  的  $(Yb_{0.1}Gd_{0.9})_2Zr_2O_7$  陶瓷涂层, 该陶瓷表现出优异的高温相稳定性, 1573 K 煅烧 500 h 后仍保持烧绿石结构无相变, 300~1500 K 下热导率仅为 0.88~1.04 W/(m·K), 低于 YSZ (1.20~1.46 W/(m·K))。Guo 等<sup>[24]</sup>通过固相反应法合成了  $(Gd_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ) 陶瓷, 发现  $Yb_2O_3$  掺杂  $Gd_2Zr_2O_7$  陶瓷的热导率随  $Yb_2O_3$  含量的增加而增加, 1400 °C 时热导率为 0.88~1.00 W/(m·K), 其中  $(Gd_{0.9}Yb_{0.1})_2Zr_2O_7$  表现出最低的热导率, 比  $Gd_2Zr_2O_7$  的热导率低 20% (~1.18 W/(m·K))。该陶瓷热膨胀系数随  $Yb_2O_3$  含量

的增加而增加, 在 1200 °C 时为  $(11.8\sim13)\times 10^{-6} K^{-1}$ , 与 YSZ 相当甚至更大。Zhang 等<sup>[25]</sup>采用一步水热法合成了粒径小于 1  $\mu m$  的纯  $(Sm_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  ( $0\leq x\leq 1$ ) 陶瓷粉末 (图 2c), 700~1500 K 下热导率为 0.95~1.4 W/(m·K), 低于纯  $Sm_2Zr_2O_7$  陶瓷, 1300 K 下的热膨胀系数为  $11\times 10^{-6} K^{-1}$ , 与 YSZ 相当。

#### 1.1.2 B 位取代

稀土锆酸盐独特的晶体结构使得其能在  $A^{3+}$ 、 $Zr^{4+}$  和  $O^{2-}$  存在缺失的情况下不发生相变, 当满足电中性条件时,  $A^{3+}$  和  $Zr^{4+}$  可以被具有相似离子半径的其他离子取代, 且无论取代发生在任何位置, 只要生成烧绿石或萤石结构固溶体, 即可保持良好的高温结构稳定性<sup>[26]</sup>。通过对  $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  和  $(Sm_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$  的系统研究<sup>[28-29]</sup>, A 位取代声子散射机制已得到证明; 同时, 有研究<sup>[27]</sup>表明 A 位阳离子尺寸对热导率的影响相对较小, 而增加 B 位阳离子半径则始终会降低材料热导率。

有学者认为在  $B$  位点引入点缺陷可以通过质量和应变波动破坏烧绿石材料的结构完整性, 从而增强声子散射, 大幅降低材料热导率, 并松弛结构, 有助于降低材料弹性模量、提升热膨胀系数<sup>[30-31]</sup>。为此, Wan 等<sup>[30]</sup>对  $\text{Ti}^{4+}$  部分取代  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  中  $\text{Zr}^{4+}$  的结构和热物理性能进行了研究, 发现掺入  $\text{Ti}^{4+}$  驱动烧绿石结构的长程有序化, 随着  $\text{Ti}^{4+}$  含量的增加,  $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  的弹性模量在  $x=0.3$  时降低至最小值 ( $\sim 229$  GPa), 热膨胀系数变化趋势相反, 在  $x=0.2$  时达到最大值 ( $\sim 11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), 在较低温度下,  $\text{Ti}^{4+}$  掺杂显著降低了  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的热导率 ( $1.6 \sim 2.2 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , 室温), 随着温度的升高,  $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  的热导率对成分的敏感性降低, 这是因为点缺陷散射对增强声子-声子散射的相对影响降低。在高温下, 所有成分的热导率接近极限最小热导率, 该热导率不受任何声子散射过程的影响, 仅由固体的一些基本性质决定<sup>[32]</sup>。

Jiang 等<sup>[33]</sup>为了研究  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  中  $\text{Zr}^{4+}$  离子非等价取代对材料热导率的影响, 选择  $\text{Nb}^{5+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  部分取代  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  中的  $\text{Zr}^{4+}$ , 采用高温固相反应法合成了  $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{1-3x/2}\text{Nb}_x\text{Cu}_{x/2})_2\text{O}_7$  陶瓷, 该陶瓷为立方烧绿石结构, 呈致密胞状且无其它沉淀。  $\text{Nb}^{5+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的固溶引发了  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶格畸变, 增加了其烧绿石结构的有序性,  $x=0.25$  时热导率达最小值 ( $\sim 1.1 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ), 但  $\text{Nb}^{5+}$  ( $0.064 \text{ nm}$ ) 和  $\text{Cu}^{2+}$  ( $0.0645 \text{ nm}$ ) 与  $\text{Zr}^{4+}$  ( $0.072 \text{ nm}$ ) 的离子半径差异使  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  体积收缩, 离子间平均距离减小, 材料晶格能增大, 热膨胀系数减小 ( $9.5 \times 10^{-6} \sim 11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 随  $x$  增大而减小)。

### 1.1.3 $A$ 、 $B$ 位共取代

掺杂改性是通过增加材料内部空位、位错、晶界等缺陷, 加强声子传输过程中的声子散射, 增加热量传输损耗, 实现热导率的降低, 因此, 对稀土锆酸盐进行  $A$ 、 $B$  位共取代, 引入更多缺陷, 有望获得热物理性能的进一步提升。

Zhao 等<sup>[34]</sup>研究了  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_x(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}$  系列化合物, 发现热导率的温度依赖性受相结构影响显著, 低温下  $x=0.5$  时热导率最低, 高温下  $x>0.25$  的试样热导率随温度的升高显著增加, 这是因为低温下热量主要由声子传输, 随温度升高光子传输在热导率中所占比重逐渐升高, 而  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_x(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}$  在  $x=0.05$  时发生烧绿石和萤石结构间的有序-无序转变, 晶格有序排列提升了反射率及光子平均自由程, 因此  $x=0.25$  的试样综合性能最佳, 热导率 ( $1273 \text{ K}$ ,  $1.64 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ) 较  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $\text{YSZ}$  分别降低  $5\%$  和  $30\%$ 。Radhakrishnan 等<sup>[35]</sup>采用高温固相法制备了烧绿石型固溶体  $(\text{Ca}_x\text{Gd}_{1-x})_2(\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_7$  ( $x=0.1 \sim 0.5$ ,  $M=\text{Nb}$  或

$\text{Ta}$ ), 发现随掺杂量的增加, 晶格中出现从缺陷烧绿石结构到有序烧绿石结构的有序化转变, 有序烧绿石结构具有更高的温度稳定性, 但其晶格热膨胀系数低于无序烧绿石结构。

### 1.2 力学性能

对于 TBCs 而言, 高硬度有助于抵抗高温高速颗粒冲击和侵蚀, 低弹性模量有利于涂层在工作条件下释放残余应力, 减少应力集中, 高断裂韧性有助于涂层在高温应力环境阻止裂纹扩展, 提高涂层的服役寿命。与具有铁弹增韧机制的  $\text{YSZ}$  不同, 稀土锆酸盐虽然具有优异的热物理性能, 但断裂韧性较低, 难以长时稳定工作。稀土锆酸盐断裂韧性低的根本原因在于缺乏能量耗散机制, 固溶合金化设计不仅能引起晶格畸变, 还能通过细化晶粒来提升力学性能。

基于固溶合金化的设计理念, Zhao 等<sup>[36]</sup>通过 DFT 方法对  $\text{Th}$  改性  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  进行了系统研究, 发现  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-y}\text{Th}_y\text{O}_7$  的弹性模量随  $\text{Th}$  含量的增加而降低, 且  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.0}\text{Th}_{1.0}\text{O}_7$  ( $194.6 \text{ GPa}$ ) 远低于  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $247.3 \text{ GPa}$ ), 这可能是因为置换原子引起尺寸和耦合力失配, “软化”晶格并产生应变场波动, 导致晶格弛豫, 降低了化合物的弹性模量<sup>[37]</sup>。

Guo 等<sup>[22]</sup>研究  $(\text{RE}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\text{RE}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) 陶瓷发现  $\text{Sc}^{3+}$  在  $(\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $(\text{Sm}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶胞中为间隙离子, 晶胞膨胀, 晶格参数增大, 在  $(\text{Dy}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $(\text{Er}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶胞中取代了  $\text{RE}^{3+}$  离子, 晶胞收缩。  $\text{Sc}^{3+}$  的引入引起晶格畸变, 内聚能增加,  $(\text{RE}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的断裂韧性均有所提升, 对  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $\sim 1.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 的增韧效果最显著<sup>[38]</sup>, 因为  $\text{Sc}^{3+}$  的引入还诱导  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  发生相变, 这一过程会吸收断裂能。

Wang 等<sup>[39]</sup>从力学性能和热辐射性能角度对  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  涂层进行了研究, 发现部分  $\text{Gd}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  取代后,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  由烧绿石相转变为缺陷萤石相, 价键变化产生的氧空位有助于提升自由载流子浓度和近红外吸收, 离子半径差异引起的晶格畸变可促进中红外吸收, 而掺杂  $\text{Ti}^{4+}$  能显著增强  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  在 NIR 波段的红外吸收, 但  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  的掺杂对  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的中红外发生率无明显影响,  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Mg}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的中红外发射率与  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  相当 ( $800^\circ\text{C}$ ,  $3 \sim 20 \mu\text{m}$ , 平均发射率  $0.882$ )。在热循环试验中陶瓷顶层与金属粘结层间严重的热失配使得热应力迅速积累, 陶瓷层分离并产生贯穿大裂纹, 且  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  的掺杂对  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  断裂韧性 ( $1.29 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 无显著影响, 远低于传统  $\text{YSZ}$  材料 ( $\sim 2.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )。

Zhao 等<sup>[34]</sup>研究了系列  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_x(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}$  化合物, 在  $x=0.05$  时观察到从萤石到烧绿石的有序-无

序转变,此时其弹性模量和硬度最小,断裂韧性最大,分别为 206 GPa、5.5 GPa 和  $3.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。有序度降低使材料抵抗塑性变形能力降低,弹性模量和硬度下降,断裂韧性主要由断裂能控制,断裂能与晶格内的内聚能成比例,处于临界状态的  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_{0.05}\text{-(Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{0.95}$  因晶格畸变和高度无序具有最高的断裂能,因此断裂韧性最佳。

金涛<sup>[40]</sup>对  $\text{Ce}^{4+}$  掺杂  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  展开了系统研究,发现  $\text{Ce}^{4+}$  的掺杂使得  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$  ( $x=0\sim 0.3$ ) 陶瓷块材的无序度增加,从而提高了材料的断裂韧性(未掺杂时硬度为 6.83 GPa,断裂韧性为  $1.22 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ;  $x=0.3$  时硬度为 8.05 GPa,断裂韧性为  $1.65 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )。

### 1.3 抗腐蚀性能

大气中火山灰等杂质形成的  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CMAS) 腐蚀是目前最常见也是对 TBCs 损伤最大的腐蚀类型之一,高温下稀土元素易与  $\text{Ca}^{2+}$  反应生成稀土磷灰石,如何提升陶瓷涂层的化学惰性并阻止熔盐进一步渗透成为提升 TBCs 抗腐蚀性能的关键。传统 YSZ 涂层易被高温熔盐润湿并在毛细管力作用下深入涂层内部,严重影响涂层防护性能<sup>[41-43]</sup>。研究表明,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  等稀土锆酸盐提供的熔融硅酸盐沉积物的渗透阻力对熔融硅酸盐沉积物类型 (CMAS 砂<sup>[44]</sup>、火山灰<sup>[45]</sup>、粉煤灰<sup>[46]</sup>) 和 TBCs 微观结构 (EB-PVD<sup>[47]</sup>、APS<sup>[44]</sup>) 相对不敏感,易与其反应生成致密的反应产物,但单一稀土锆酸盐反应进程难以控制,且腐蚀过程将不可避免地发生稀土元素流失,因此仍需依靠固溶合金化设计进一步提升 TBCs 抗腐蚀性能。

Drexler 等<sup>[44]</sup>发现大气等离子喷涂 (APS)  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  热障涂层在长时间 (长达 1 周) 抵抗熔融  $\text{Ca-Mg-Al-Si}$  酸盐 (CMAS) 玻璃沉积物的高温 ( $1200^\circ\text{C}$ ) 渗透方面非常有效,而传统的 APS-7YSZ 涂层被熔融的 CMAS 玻璃完全穿透,这是因为  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和 CMAS 玻璃经高温化学相互作用形成了由结晶钙磷灰石相 ( $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) 组成的密封层,该熔融硅酸盐沉积物的穿透阻力对沉积物类型和涂层微观结构不敏感。

Kandasamy 等<sup>[48]</sup>为了提升铈酸镧的抗 CMAS 熔体渗透能力,合成了氧化钆掺杂铈酸镧  $(\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  (Gd-LC) 陶瓷粉末,研究发现 Gd-LC 涂层与火山灰相互作用 ( $1150^\circ\text{C}$ ) 生成镧-铈磷灰石  $\text{Ca}_2(\text{La}_x\text{Ce}_{1-x})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{6-4x}$  和钆磷灰石  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , 后者的形成提升了稀土陶瓷抵抗 CMAS 渗透的能力。

金涛等<sup>[40]</sup>研究  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$  ( $x=0\sim 0.3$ ) 的 CMAS 腐蚀行为发现,与 CMAS 反应后的腐蚀产

物主要为  $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{RE}=\text{Ga}, \text{Yb}, \text{Ce}$ )、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_8$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{c-ZrO}_2$  和  $\text{CeO}_2$ , 同一温度下反应层厚度随时间延长而增加,涂层防护性能提升的原因在于不断生成的高熔点磷灰石快速填充腐蚀通道并形成致密阻挡层。

姜等<sup>[49]</sup>研究了  $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$  陶瓷在  $1250^\circ\text{C}$  下不同时长的 CMAS 腐蚀行为,发现反应层腐蚀产物以块状萤石  $\text{Ca}_{0.2}(\text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x})_{0.8}\text{O}_{1.8}$  和柱状磷灰石  $\text{Ca}_2(\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{6-4x}$  为主,厚度随  $\text{Ce}^{4+}$  掺杂含量的增加而减小,这是因为  $\text{Ce}^{4+}$  的掺杂提高了 CMAS 中 Ca 和 Si 的扩散速率,加速 CMAS 与陶瓷的反应并提高其抗应变容限,形成更为致密的反应层,从而提高涂层抑制 CMAS 侵蚀的能力。郭等<sup>[24]</sup>在  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  材料中加入  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 发现掺杂之后材料的腐蚀深度明显降低,这是因为  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  的掺杂加速了 CMAS 的结晶,形成了高熔点物质,抑制了 CMAS 的进一步腐蚀。此外,当 CMAS 与其他熔盐及耦合腐蚀时可能引起涂层损伤加剧。

Tabeshfar 等<sup>[50]</sup>对  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (GZO)、GZO/YbSZ、(YSZ+GZO)/YbSZ 和 YSZ 涂层的热腐蚀行为进行了研究,涂层在  $750^\circ\text{C}$  下受到  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  等摩尔混合物的热腐蚀,单层 GZO/YbSZ 性能最佳,其次为 (YSZ+GZO)/YbSZ 涂层, GZO/YbSZ 涂层具有最高的断裂韧性,除 GZO/YbSZ 外的其余涂层内均存在宽裂纹,而 GZO/YbSZ 涂层内仅存在窄且不连续的裂纹(图 3a)。

Li 等<sup>[51]</sup>通过 APS 技术在 YSZ 涂层表面制备 Sc 改性  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (GZO-Sc) 涂层以减轻 CMAS+ $\text{NaVO}_3$  (CN) 腐蚀,高温下 GZO-Sc 涂层与 CN 反应形成由  $\text{c-ZrO}_2$  基萤石和  $\text{Gd}_8\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$  基磷灰石组成的致密反应层,腐蚀后涂层的截面 SEM 照片如图 3b 所示,随温度的升高, CN 熔体粘度降低,渗透性增强,但随反应时间的延长, GZO-Sc 与 V 的亲合力使 V 从熔体中分离并形成富 V 层,与反应层共同作用,提升涂层抗腐蚀能力。

## 2 高熵化设计

稀土锆酸盐长期处于高温环境会发生晶粒长大现象,产生热应力诱导裂纹并使热导率增加。高熵材料因固溶引起的晶格畸变和多元协同扩散能阻碍原子运动,在高温下保持细小晶粒且晶粒生长速度缓慢,有效防止热应力引起的开裂和热导率增加。烧绿石结构的稀土锆酸盐具有含 2 个阳离子亚晶格的有序萤石型结构,通过高熵化设计在 A、B 位引入其他稀土元素,借助高熵效应、晶格畸变、缓慢扩散和“鸡尾酒”效应,有望获得热物理、力学和抗熔盐腐蚀性能优异的稀土锆酸盐材料。



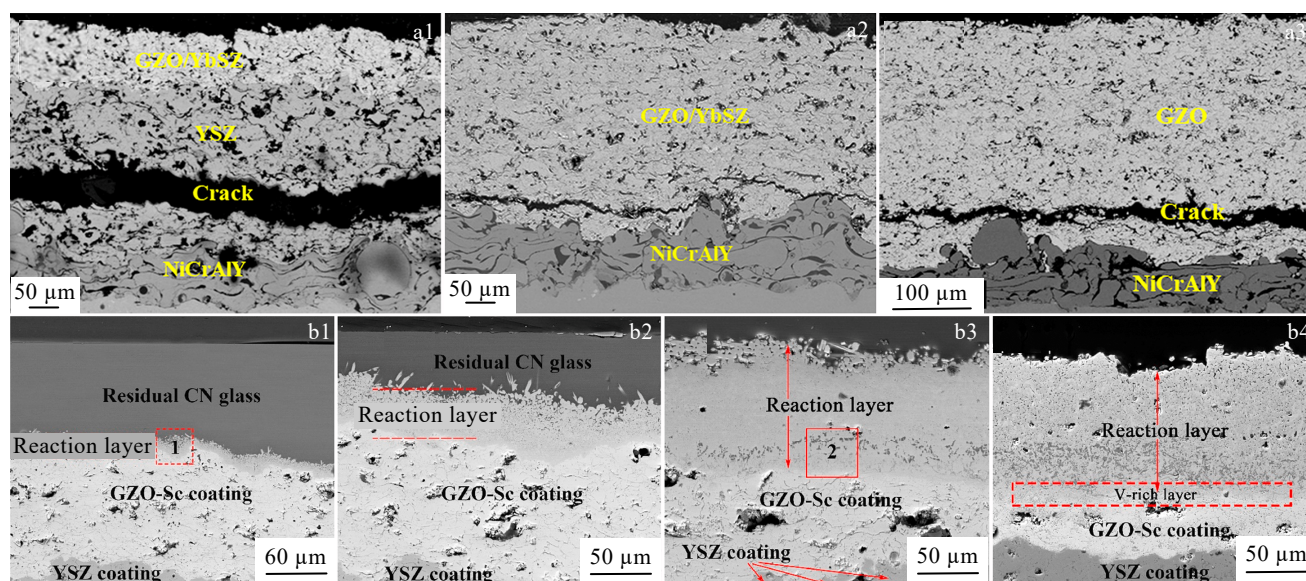


图3 热腐蚀 24 h 后涂层截面 SEM 照片及腐蚀后 GZO-Sr/YSZ 涂层截面 SEM 照片

Fig.3 Cross-section SEM morphologies of (YSZ+GZO)/YbSZ (a1), GZO/YbSZ (a2) and GZO (a3) coatings after hot corrosion test for 24 h<sup>[50]</sup>; cross-section BSE images of GZO-Sr/YSZ coatings of reaction layer after corrosion at 1200 °C (b1, b3) and 1250 °C (b2, b4) for 4 h (b1-b2) and 10 h (b3-b4)

## 2.1 热物理性能

开发具有可调热膨胀系数和热导率的稀土锆酸盐材料在 TBCs 领域具有重要意义。一般来说, 热膨胀系数可以通过平均电负性差来控制, 热导率可以通过原子质量差和离子半径比来调节。高熵稀土锆酸盐内存在多种不同原子, 晶体结构复杂且易产生晶格畸变, 原子间平均距离和声子平均自由程可控, 通过高熵化设计能有效提升稀土锆酸盐热物理性能。

Zhao 等<sup>[52]</sup>设计并合成了新型高熵稀土锆酸盐  $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , 该材料的晶体结构与  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  相同且晶粒生长速度缓慢 (1500 °C 退火 1 h, 前者晶粒尺寸 1.69 μm, 后者 1.96 μm; 退火 18 h, 前者晶粒尺寸增至 3.92 μm, 后者增至 8.89 μm, 图 4a), 这使得其具有非常低的热导率 (0.76 W/(m·K), 室温)。Luo 等<sup>[53]</sup>根据电负性原则、质量原则和离子半径差异设计并制备了一系列高熵稀土锆酸盐陶瓷, 发现热导率随原子质量差和离子半径差的增大而减小, 热膨胀系数随电负性差的减小而增大, 其中  $(\text{La}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的综合热物理性能最佳, 1500 °C 下热膨胀系数、热扩散系数和热导率分别为  $10.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $0.3 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  和  $1.17 \text{ W/(m·K)}$ 。

有研究表明<sup>[54]</sup>, 对于  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  高熵氧化物, B 位的尺寸无序大于 A 位的尺寸无序, 对降低热导率更有效。为了进一步扭曲晶格以降低材料热导率, Xu 等<sup>[55]</sup>引

入了具有较大质量、电荷差和阳离子半径错配的 B 位元素, 合成了一系列 B 位高度无序的高熵  $\text{Sm}_2\text{B}_2\text{O}_7$  化合物, 1000 °C 时  $\text{Sm}_2(\text{Nb}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{O}_7$  和  $\text{Sm}_2(\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{O}_7$  的热导率分别为 1.22 和 1.34 W/(m·K), 热膨胀系数分别为  $10.12 \times 10^{-6}$  和  $10.18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 材料热导率降低主要是由原子尺寸失配和质量波动引起的化学不均匀性、电荷无序和氧空位引起的化学键波动造成的 (图 4b)。

Zhao 等<sup>[56]</sup>设计并合成了具有缺陷萤石结构的  $(\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Lu}_{0.25})_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_2\text{O}_7$  陶瓷, 室温下热膨胀系数和热导率分别为  $8.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $1.4 \text{ W/(m·K)}$ , 其低热导率可归因于高熵固溶体晶格畸变引起的声子散射增强。Zhu 等<sup>[57]</sup>制备了双相高熵稀土锆酸盐陶瓷  $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LNYEY) 和  $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LNSGY), 发现离子半径较小的元素并入 P' 晶格, 较大的元素并入 F' 晶格 (图 4c), 热膨胀系数也有明显提升 ( $\text{LNSGY}=11.02 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{LNYEY}=10.45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 1000 °C), 而由于原子抖动和高熵晶格畸变, LNYEY ( $1.62 \sim 1.59 \text{ W/(m·K)}$ ) 的热导率低于 LNSGY ( $1.74 \sim 1.75 \text{ W/(m·K)}$ )。

## 2.2 力学性能

高熵化合物高度无序和扭曲的晶体结构、化学键振动和原子质量差能使稀土锆酸盐具有结构稳定性、



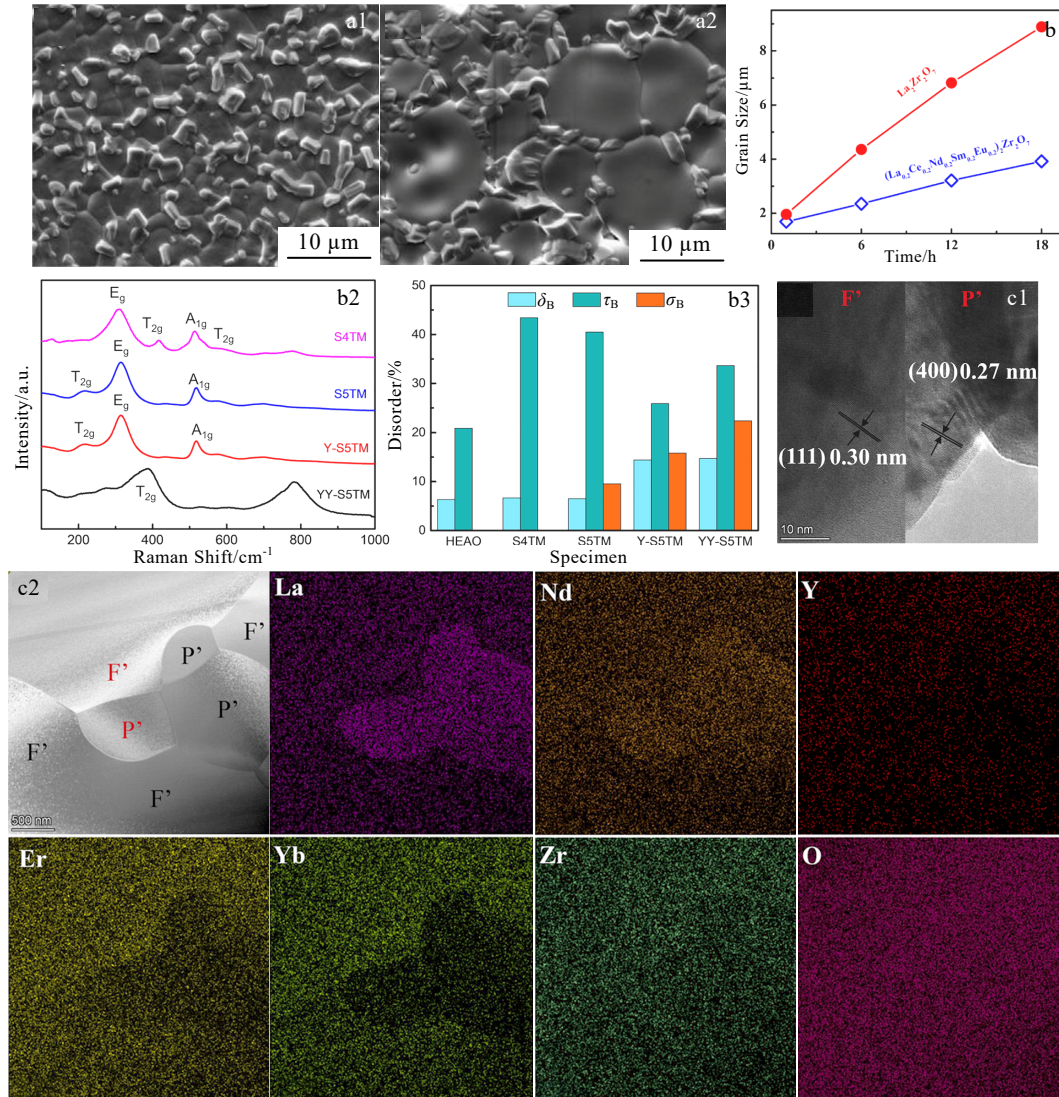


图 4 1500  $^{\circ}\text{C}$  退火 18 h 后  $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  表面 SEM 照片及其晶粒尺寸随时间变化曲线； $\text{Sm}_2(\text{Hf}_{0.25}\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})_2\text{O}_7$ (S4TM)、 $\text{Sm}_2(\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{O}_7$ (S5TM)、 $\text{Sm}_2(\text{Nb}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{O}_7$ (Y-S5TM) 和  $\text{Sm}_2(\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{O}_7$ (YY-S5TM) 的拉曼光谱及尺寸( $\delta_B$ )、质量( $\tau_B$ )、电荷( $\sigma_B$ )无序度统计图；LNYYEY 的高分辨透射电子显微照片(HRTEM)和元素面分布图

Fig.4 Microstructures of  $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (a1) and  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (a2) compacts after annealing at 1500  $^{\circ}\text{C}$  for 18 h in air and average grain size vs time (b1)<sup>[52]</sup>; Raman spectra (b2) and the histogram of the size disorder ( $\delta_B$ ), mass disorder ( $\tau_B$ ), and charge disorder ( $\sigma_B$ ) of S4TM, S5TM, Y-S5TM and YY-S5TM samples<sup>[55]</sup> (b3); high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) (c1) and scanning transmission electron microscope-energy dispersive spectroscopy (STEM-EDS) mappings of LNYYEY (c2)<sup>[57]</sup>

缓慢扩散效应和独特的力学性能，理论上，晶格扭曲和化学键合偏差对高熵化合物的力学性能（如固溶强化）有显著影响，通过在不同位置引入其他稀土元素，借助高熵陶瓷质量差异、晶格畸变和化学键异质性引起的“鸡尾酒”效应，有望得到硬度、断裂韧性等力学性能优异的稀土锆酸盐材料。

Ren 等<sup>[58]</sup>将多组分高熵化概念扩展到稀土锆酸盐体系，通过共沉积法制备了  $(\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}-$

$\text{Lu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  并通过放电等离子烧结技术得到陶瓷块体，测得其硬度、弹性模量和断裂韧性分别为 12.42 GPa、257 GPa 和  $2.24\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。He 等<sup>[59]</sup>制备了单一缺陷萤石结构的  $\text{RE}_2(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})_2\text{O}_7$  ( $\text{RE}_2\text{HE}_2\text{O}_7$ ,  $\text{RE}=\text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) 系列陶瓷，其硬度 (13.7~15.0 GPa) 与 YSZ (~14 GPa) 相当，但断裂韧性 ( $1.14\sim1.27\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 相对较低。研究发现  $\text{RE}_2\text{HE}_2\text{O}_7$  陶瓷的断裂韧性随  $\text{RE}^{3+}$  半径的增大而增大，这可能与晶粒尺寸的

减小有关:  $RE_2HE_2O_7$  陶瓷的粒度随  $RE^{3+}$  半径的增大而减小, 导致晶界曲折化, 阻碍了裂纹的扩展, 从而提高了断裂韧性。

Song 等<sup>[60]</sup>通过固态反应合成了单相 $(Y_{1/2}Yb_{1/2})_2-(Ti_{1/3}Zr_{1/3}Hf_{1/3})_2O_7$  陶瓷, 其优异的力学性能 (硬度  $14.42 \pm 0.5$  GPa, 弹性模量  $218.21 \pm 3.64$  GPa, 断裂韧性  $2.01 \pm 0.4$   $MPa \cdot m^{1/2}$ ) 源于原子尺寸失配和质量无序带来的固溶强化。此外, Song 等<sup>[61]</sup>还合成了多组分单相  $A_2B_2O_7$  型高熵氧化物 (HEO), 其中 $(Ho_{0.25}Y_{0.25}-Er_{0.25}Yb_{0.25})_2(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_2O_7$  具有最佳的力学性能, 弹性模量  $193.7 \pm 4.3$  GPa, 维氏硬度  $12.9 \pm 0.5$  GPa, 断裂韧性  $1.8 \pm 0.2$   $MPa \cdot m^{1/2}$ , 发现稀土阳离子的掺杂降低了阴阳离子电荷产物, 导致晶格能减小, 从而降低了材料的弹性模量。而阳离子半径差异扭曲了材料的晶体结构, 限制了位错的运动及相应的塑性变形, 使得其断裂韧性提升, 但仍低于具有铁弹性增韧和相变增韧

机制的 YSZ 材料。

## 2.3 抗腐蚀性

高熵化设计是近年来用于设计新材料的一种策略, 通过引入统计化学无序子晶格以获得大构型熵, 进一步提高材料的化学稳定性。高熵稀土锆酸盐在提升稀土锆酸盐耐损伤性和热膨胀系数的同时保留了稀土锆酸盐优异的抗熔盐腐蚀性能, 为其应用提供了更多的可能。

Deng 等<sup>[62]</sup>研究了 $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2})_2Zr_2O_7$  (HE-REZ) 陶瓷的抗 CMAS 腐蚀性能, 该陶瓷在  $1600^\circ\text{C}$  下保持烧绿石结构,  $1300^\circ\text{C}$  热处理 24 h 后, CMAS 熔体渗透深度为  $22\text{ }\mu\text{m}$ , 研究发现 CMAS 在 HE-REZ 均匀分布的稀土元素中具有不同的扩散速率, 离子半径接近  $Ca^{2+}$  的  $RE^{3+}$  离子会导致较小的局部晶格扭曲、较低的磷灰石生成焓和固液态更大的自由能差异, 使得结晶驱动力更大 (图 5a), 有助于减缓 CMAS 的进一步渗透。

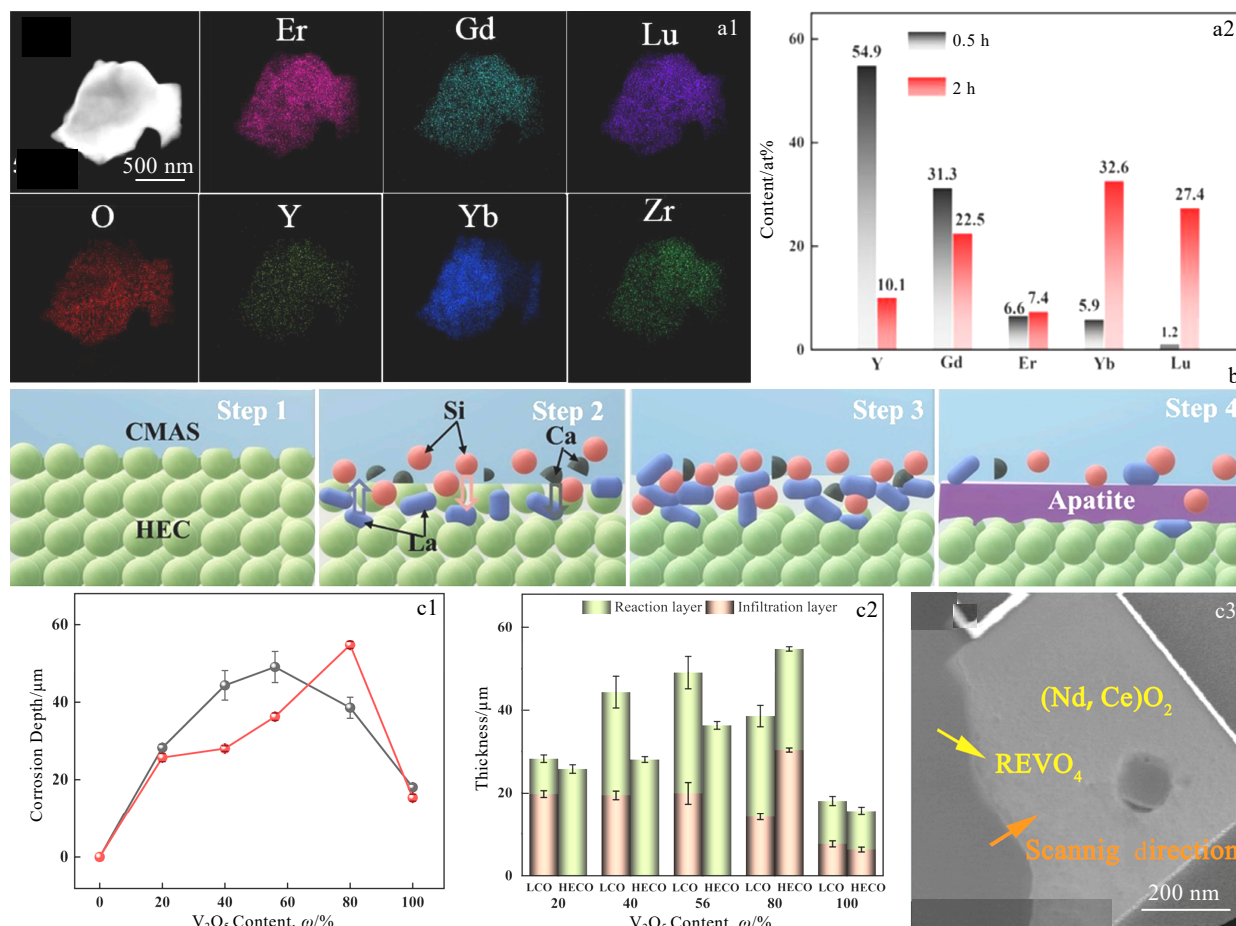


图5 HE-REZ 陶瓷的陶瓷粉末 EDS 元素分布图和腐蚀后厚度  $5\text{ }\mu\text{m}$  处颗粒中稀土元素的原子分数; HE- $La_2B_2O_7$  陶瓷 CMAS 腐蚀模型; LCO 和 LECO 的腐蚀深度和反应层/渗透层厚度随  $V_2O_5$  含量的变化; 20% (质量分数)  $V_2O_5$  腐蚀 HECO 的晶界照片

Fig.5 EDS element mapping of the as-synthesized HE-REZ powder (a1) and content of rare earth elements in the pellet at  $5\text{ }\mu\text{m}$  from the recession layer at 0.5 h and 2 h (a2)<sup>[62]</sup>; corrosion model of CMAS to HE- $La_2B_2O_7$ <sup>[63]</sup> (b); variations of corrosion depth (c1) and thickness (c2) with  $V_2O_5$  content; grain boundary image of 20wt%  $V_2O_5$  corroded HECO (c3)<sup>[64]</sup>

Wang 等<sup>[63]</sup>以  $\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_7$  稀土氧化物作为合成主成分的设计框架,提出了一种新的方法来预测由非等效主元素合成的具有烧绿石结构的高熵单相氧化物的形成。通过公差因子确定稳定烧绿石结构正负离子半径比范围,并通过公差系数进一步计算  $B$  位阳离子半径范围,根据  $B$  位的配位数和烧绿石结构中容差系数的局限性,利用容差系数和鲍林第一规则来判断非等效主元素能否合成高熵陶瓷,并在此基础上设计制备了  $\text{La}_2(\text{ZnMgZrWMo})_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2(\text{ZnMgHfWMo})_2\text{O}_7$  和  $\text{La}_2(\text{ZnMgSnWMo})_2\text{O}_7$  陶瓷,3 种高熵陶瓷在  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 、CMAS 腐蚀 10 h 后均产生高熔点  $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ , 填充腐蚀通道并形成致密阻挡层,腐蚀模型如图 5b 所示。在  $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  保护层的作用下,受损烧绿石结构中的游离  $\text{Zr/Hf/Sn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$  形成了  $(\text{Zr/Hf/Sn})\text{O}_2$ 、 $\text{MgMoO}_4$  和  $\text{WO}_3$ , CMAS 层中剩余的  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$  和  $\text{O}$  反应形成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_7\text{Si}$ 。

Xue 等<sup>[64]</sup>从反应结晶动力学角度研究了  $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  (HECO) 陶瓷在不同腐蚀性熔盐环境下的热腐蚀行为并提出了潜在的腐蚀机制,  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  腐蚀 10 h 后,除  $80\%\text{V}_2\text{O}_5$  (质量分数) 环境外, HECO 的渗透深度均低于单一  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  (LCO) 陶瓷 (见图 5c), 当  $\text{V}_2\text{O}_5$  含量为  $56\%$  (质量分数) 时 HECO 和 LCO 腐蚀深度分别为  $30$  和  $50\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  腐蚀 HECO 的晶界照片如图 5c3 所示,高熵材料缓慢扩散效应极大地抑制了腐蚀产物的成核,随腐蚀环境酸性增加,熔盐穿透 HECO 晶界,密封孔隙并加速形核,形成致密渗透层,提升材料抗腐蚀性能。

### 3 结果与展望

作为目前最有希望的新型 TBCs 候选材料之一,低热导率、高温相稳定性优异的稀土锆酸盐陶瓷解决了传统 YSZ 材料难以在  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  以上保持长时稳定的难题。然而,由于恶劣的工作环境,稀土锆酸盐涂层在力学和热物理性能方面仍略显不足,较低的热膨胀系数和断裂韧性使其无法彻底替代 YSZ。合金化改性是现有方法中最能发挥稀土锆酸盐性能可设计性的措施,但其具体作用机制及改性组元选取原则仍不够明晰,有待进一步研究。目前尚存在的问题与未来发展方向总结如下:

1) 改性组元选取原则缺乏理论指导。改性组元选取原则是改性设计的重点,目前的研究工作以“炒菜式”实验为主,对相关机制研究较少,忽略了材料性能设计的内部逻辑。理论应用困难和现有理论分析手段不足也是限制改性设计深入研究的重要原因,例如,如何利用固体导热性的基础物理学理论,在材料声子

特性未知的情况下通过晶体结构和键合判断材料导热性;此外,目前对改性材料组元的研究主要从电负性、原子质量和离子半径角度出发,与热膨胀理论、热传导理论、缺陷理论等理论的结合程度有待提升,且亟需新理论对组元选取进行多视角深入分析。后续研究应围绕多稀土组元/高熵稀土锆酸盐展开,探索材料成分、结构与性能的联系和作用机制,结合材料基因组工程,得到更具普适性的材料设计准则。

2) 涂层成分与结构的协同设计。目前的研究大多只关注单一的涂层成分设计或结构设计,同时考虑涂层成分与结构的研究较少。大量研究结果表明,对稀土锆酸盐热障涂层进行成分设计能有效改善其热物理性能,但对力学等其它性能的影响较弱,而多层结构、梯度结构等结构设计则能有效提升涂层抗热冲击性能。因此,要想获得综合性能优异的稀土锆酸盐热障涂层,需将涂层成分设计与结构设计相结合,充分考虑成分、结构、环境、服役时间等多方面因素,复合各种改进措施的优势,实现涂层性能的多维度提升<sup>[65]</sup>。

3) 更高温度下的更长寿命服役。虽然稀土锆酸盐的高温相稳定性优于传统 6-8 YSZ 材料,但相较于未来更高推重比航空燃气轮机可能高达  $2100\text{ }^\circ\text{C}$  的服役温度仍略显不足,如何实现热障涂层在更高温度下的长时稳定服役成为该领域必须思考的问题之一。此外,稀土锆酸盐陶瓷的断裂韧性低于具有铁弹增韧机制的 YSZ 材料,且合金化改性对力学性能,尤其是断裂韧性的提升效果并不明显,这将严重影响涂层抵抗热冲击的能力,缩短涂层高温服役寿命。因此,开发具有优异抗烧结、高温相稳定、抗腐蚀、高损伤容限、超低热导率、热膨胀系数与金属基体相匹配等性能的稀土锆酸盐陶瓷将是未来稀土锆酸盐热障涂层领域的研究重点。

### 参考文献 References

- [1] Guo Hongbo(郭洪波), Gong Shengkai(宫声凯), Xu Huibin(徐惠彬) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2009, 28(9): 18
- [2] Chen Lei(陈磊). *Aeroengine*(航空发动机)[J], 2011, 37(3): 65
- [3] Chen Zhongguang(陈仲光), Zhang Zhishu(张志舒), Li Dewang(李德旺) *et al. Aeronautical Science & Technology* (航空科学技术)[J], 2013, 141(3): 39
- [4] Ma Zhuang(马壮), Liu Ling(刘玲), Zheng Wei(郑伟). *Advanced Ceramics*(现代技术陶瓷)[J], 2019, 40(5): 331
- [5] David R C, Matthias O, Nitin P P. *MRS Bulletin*[J], 2012, 37(10): 891
- [6] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296(5566): 208



- [7] Clarke D R, Levi C G. *Annual Review of Materials Research*[J], 2003, 33: 383
- [8] Ballard J D, Davenport J, Lewis C *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2003, 12(1): 34
- [9] Miller R A. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 1997, 6(1): 35
- [10] Luo L R, Chen Y, Zhou M *et al.* *Ceramics International*[J], 2022, 48: 18021
- [11] Wilson N K, Gopal P M, Saravanan S *et al.* *Materials Today: Proceedings*[J], 2021, 46(17): 8694
- [12] Górala M, Swadzbab R, Kubaszek T. *Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 394: 125875
- [13] Odabas O, Ozgurluk Y, Ozkan D *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2022, 443: 128645
- [14] Stahl A E, Schulz U, Swadzba R *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 181: 109205
- [15] Liu S H, Trelles J P, Murphy A B *et al.* *Materials Today Physics*[J], 2021, 21: 100481
- [16] Leng K, Romero R A, Venturi F *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2022, 42(4): 1594
- [17] Shen Z Y, He L M, Xu Z H *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(4): 443
- [18] Mohammadi M, Kobayashi A, Javadpour S *et al.* *Vacuum*[J], 2019, 167: 547
- [19] Cleave A R. *Atomic Scale Simulations for Waste Form Applications*[D]. London: University of London, 2006
- [20] Schelling P K, Phillpot S R, Grimes R W. *Philosophical Magazine Letters*[J], 2004, 84(2): 127
- [21] Kutty K V G, Rajagopalan S, Mathews C K *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 1994, 29(7): 759
- [22] Guo L, Zhang Y, Zhao X X *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(1): 583
- [23] Zhen Z, Wang X, Shen Z Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2022, 48(2): 2585
- [24] Guo L, Guo H B, Peng H *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(5): 1255
- [25] Zhang J, Huang Y Q, Yan B J. *Ceramics International*[J], 2022, 48(17): 25666
- [26] Xie Min(谢敏), Liu Yang(刘洋), Li Ruiyi(李瑞一) *et al.* *Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)*[J], 2022, 65(3): 51
- [27] Pan W, Phillpot S R, Wan C L *et al.* *MRS Bulletin*[J], 2012, 37(10): 917
- [28] Pan W, Wan C L, Xu Q *et al.* *Thermochimica Acta*[J], 2007, 455(1-2): 16
- [29] Wan C L, Pan W, Xu Q *et al.* *Physical Review B*[J], 2006, 74: 144109
- [30] Wan C L, Qu Z X, Du A B *et al.* *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 4782
- [31] Hess N J, Begg B D, Conradson S D *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2002, 106: 4663
- [32] Grimvall G. *Thermophysical Properties of Materials*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1999
- [33] Jiang T, Xie M, Guan L L *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2021, 39(2): 180
- [34] Zhao M, Ren X R, Pan W. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(3): 1055
- [35] Radhakrishnan A N, Rao P P, Linsa K S *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2011, 40: 3839
- [36] Zhao F A, Xiao H Y, Liu Z J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 121: 299
- [37] Wan C L, Pan W, Xu Q *et al.* *Physical Review B*[J], 2006, 74: 144109
- [38] Wang C M, Guo L, Zhang Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2015, 41: 10730
- [39] Wang D Z, Dong S J, Zeng J Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(9): 13054
- [40] Jin Tao(金涛). *Study on Thermophysical Properties and CMAS Corrosion Behavior of  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$  Ceramic for Thermal Barrier Coatings  $((\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$  热障涂层陶瓷层材料热物理性能及 CMAS 腐蚀行为研究)*[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020
- [41] Yang Shanjie(杨珊洁), Yan Xudong(严旭东), Guo Hongbo(郭洪波). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica(航空学报)*[J], 2022, 43(10): 527613
- [42] Martin D T, Bennett C, Hussain T. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(3): 1747
- [43] Zaleski E M, Ensslen C, Levi C G. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2015, 98(5): 1642
- [44] Drexler J M, Chen C H, Gledhill A D *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2012, 206: 3911
- [45] Drexler J M, Gledhill A D, Shinoda K *et al.* *Advanced Materials*[J], 2011, 23: 2419
- [46] Gledhill A D, Reddy K M, Drexler J M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 7214
- [47] Krämer S, Faulhaber S, Chambers M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 490: 26
- [48] Kandasamy P, Govindarajan S, Gurusamy S. *Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 401: 126226
- [49] Jiang Bochen(姜伯晨), Cao Jiangdong(曹将栋), Cao



- Xueyu(曹雪玉) et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2021, 41(2): 263
- [50] Tabeshfar M, Salehi M, Dini G et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 409: 126718
- [51] Li B W, Wu J, He X B et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48: 11662
- [52] Zhao Z F, Xiang H M, Dai F Z et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(11): 2647
- [53] Luo X W, Huang R Q, Xu C H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 926: 166714
- [54] He J J, He G, Liu J et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(12): 6080
- [55] Xu L, Su L, Wang H J et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 119:182
- [56] Chen H, Zhao Z F, Xiang H M et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 39: 167
- [57] Zhu J T, Meng X Y, Zhang P et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(4): 2861
- [58] Ren K, Wang Q K, Shao G et al. *Scripta Materialia*[J], 2020, 178: 382
- [59] He J J, He G, Liu J et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(12): 6080
- [60] Song D W, Taeseup S, Paik U et al. *Materials & Design*[J], 2021, 210: 110059
- [61] Song D, Ryu M, Kwon J et al. *Ceramics International*[J], 2021, 47(23): 33544
- [62] Wei L L, Guo L, Li M Z et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 107: 259
- [63] Wang Y H, Zhu J P, Shao G et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 924: 166635
- [64] Xue Y, Zhao X Q, An Y L et al. *Corrosion Science*[J], 2022, 204: 110414
- [65] Nitin P P. *Nature Materials*[J], 2016, 15: 804

## Review on Alloying Modification of Rare Earth Zirconate for Thermal Barrier Coatings

Dong Zhijie, Fu Qiangang, Hu Dou

(Shaanxi Key Laboratory of Fiber Reinforced Light-Weight Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Thermal barrier coatings (TBCs) are one of the effective ways to raise the upper limit operating temperature of aero-engine hot end components. Rare earth zirconate ( $RE_{2-x}Zr_{2+x}O_{7+x/2}$ ) is considered as a candidate material for the new generation of TBCs due to its low thermal conductivity and good high-temperature phase stability. Given to the strong performance designability of ( $RE_{2-x}Zr_{2+x}O_{7+x/2}$ ), research progress on mechanical and thermophysical properties and corrosion resistance of conventional alloying modified and high entropy modified rare earth zirconate coating was reviewed based on the alloying design idea, and the prospect for subsequent research was proposed based on the deficiency of current research.

**Key words:** thermal barrier coatings (TBCs); rare earth zirconate; alloying; high entropy

---

Corresponding author: Fu Qiangang, Ph. D., Professor, Shaanxi Key Laboratory of Fiber Reinforced Light-Weight Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, E-mail: fuqiangang@nwpu.edu.cn