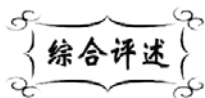


中图分类号: V261  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 03-0148-23  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.03.003



## 热障涂层材料研究进展

赵娟利, 杨 岚, 张成冠, 张 薇, 刘 斌

上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444

**摘 要:** 热障涂层材料广泛应用于发动机热端部件的热防护, 能有效提高航空发动机热端部件的工作温度和使用寿命。目前商用的热障涂层材料为氧化钇部分稳定氧化锆, 但其在服役温度高于 1200°C 时会发生相变而失效, 难以满足新一代航空发动机对热障涂层的性能要求。因此, 寻找新型热障涂层材料及其服役性能研究一直是近年来的热点。本文综述了近年来氧化钇稳定氧化锆、钙钛矿氧化物、烧绿石氧化物以及稀土硅酸盐材料的研究进展, 并展望了热障涂层材料的未来发展趋势。

**关键词:** 热障涂层材料; 热导率; 弹性模量; 腐蚀抗性

## Recent Progress in Thermal Barrier Coatings

ZHAO Juan-Li, YANG Lan, ZHANG Cheng-Guan, ZHANG Wei, LIU Bin

*School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*

**Abstract:** Thermal barrier coatings are widely used in protecting the hot parts of gas turbine engines, so as to improve its working temperature and service lifetime. At present, the commercially available thermal barrier coating material is  $Y_2O_3$  partially stabilized  $ZrO_2$ . However, it will undergo the phase transformation and be failure at temperatures above 1200°C, not satisfying the performance requirements of the next generation aircraft engines. Therefore, a great many efforts are made to search for new thermal barrier coating materials with improved service performances in recent years. In this review, we summarized the recent progress of yttria-stabilized zirconia, perovskite oxides, pyrochlore oxides and rare earth silicate as thermal barrier coatings.

**Key words:** Thermal barrier coating material; Thermal conductivity; Elastic modulus; Corrosion resistance

收稿日期: 2020-03-20

收到修改稿日期: 2018-04-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51602188); 上海市东方学者 (TP2015040)。

第一作者: 赵娟利 (1992 -), 女, 安徽临泉人, 博士研究生。E-mail: zhaojuanli@shu.edu.cn。

通讯作者: 刘 斌 (1981 -), 男, 山东济南人, 教授。E-mail: binliu@shu.edu.cn。

先进燃气涡轮发动机是各种空天飞行器、大型远洋舰船的核心动力装置，也是发电厂、能源产业的主要转换装置<sup>[1-6]</sup>。到目前为止，燃气涡轮发动机的商用镍基高温合金单晶叶片所能承受的温度上限约为 1100°C<sup>[7,8]</sup>，远低于发动机工作温度的使用要求。为了解决这一问题，可以在高温合金表面喷涂具有热障功能的涂层，组成热障涂层体系 (Thermal Barrier Coatings, TBCs)，以降低高温合金的表面温度，提高叶片服役寿命。典型的热障涂层体系通常包含三层复合涂层 (图 1)：高温合金基底之上的粘结层、热生长氧化物层和陶瓷隔热层<sup>[1,2]</sup>。其中，粘结层连接了陶瓷隔热层与金属基底，降低了界面应力，防止陶瓷层失效剥落。陶瓷隔热层 (通常也称为热障涂层) 是一种低热导率、高熔点陶瓷涂层，涂覆于最外侧从而避免高温气流与高温合金基体的直接接触，保证基底合金的服役温度在其熔点之下。

典型的 TBC 材料往往是低热导率 (低于  $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 的复杂介电氧化物，而其电子对热导率没有贡献<sup>[2]</sup>。目前，广泛使用的 TBC 材料是氧化钇部分稳定氧化锆 (YSZ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂量为 7 wt% ~ 8 wt%，或 4.0 mol% ~ 4.5 mol%)<sup>[1,2,9-11]</sup>。但是，随着发动机设计使用温度的进一步提高，YSZ 的性能变得难以满足要求<sup>[1,2]</sup>。因此，迫切需要找到适用于更高温度的低热导率新型热障涂层材料。

考虑到增加晶体结构的复杂性和化学键的不均匀性往往会增加声子散射，从而降低陶瓷的热导率。而多元复杂结构氧化物陶瓷具有丰富的成分、晶体结构多样性和化学键的不均匀性，在具备高熔点 ( $> 2000^\circ\text{C}$ ) 及高温稳定性的同时，兼具许多优异的力/热学性能。因此，寻找下一代性能优良的 TBC 材料的工作较多集中在复杂的三元或四元氧化物上。钙钛矿氧化物、烧绿石氧化物以及稀土硅酸盐等材料能很好地满足热障涂层材料发展的性能需求，因此也成为了近年来领域内的研究热点。本文综述了近年来这些材料作为 TBCs 涂层的力学/热学性能、热循环稳定性和耐腐蚀性能等方面取得的进展，并讨论了未来高性能热障涂层材料研究的发展和挑战。

## 1 氧化钇稳定氧化锆

目前商用的发动机叶片热障涂层材料主要为 7 wt% ~ 8 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定的  $\text{ZrO}_2$  (YSZ)<sup>[9-11]</sup>，可以实现合金表面  $110^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$  的温降，确保合金在高温下长期稳定服役。YSZ 材料发展至今，已经通过理论计算和实验合成等对其材料性能进行了较为全面的研究。研究表明，YSZ 材料具有优异的物理化学性能，包括：熔点高 ( $2700^\circ\text{C}$ )、力学性能优异、化学相容性好、与合金基体的热膨胀系数

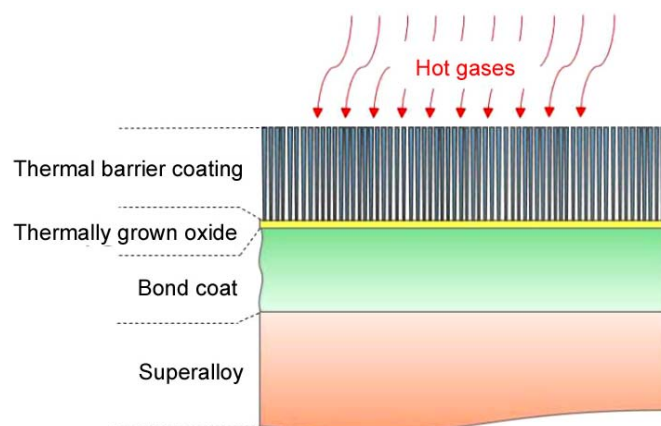


图 1 热障涂层结构示意图

Figure 1 The schematic illustration of thermal barrier coatings

匹配 (3YSZ,  $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [12]; 8YSZ,  $10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [13]) 以及热导率低 (3YSZ 的热导率为  $2.12 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [12]) 等[2,14]。

YSZ 涂层可以通过多种方法制备, 包括电子束物理气相沉积法 (Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD) [15]、大气等离子喷涂法 (Air Plasma Spray, APS) [16]、放电等离子烧结法 (Spark Plasma Sintering, SPS) [17]、激光诱导化学气相沉积法 (Laser Induced Chemical Vapor Deposition, LVCVD) [18]和低压等离子喷涂法 (Low-Pressure Plasma Spraying, LPPS) [19]等。其中, APS 和 EB-PVD 是两种重要的 TBC 涂层沉积方法。APS 热障涂层由于具有多功能性和低成本等优点而得到了广泛的商业应用。然而, 由于其制备的涂层呈现与界面平行的片层状微观结构, 使用中界面处易脱落, 与 EB-PVD 热障涂层相比, APS 热障涂层的热循环寿命通常较短。因此, APS 热障涂层往往应用于发动机和工业燃气轮机中的定子叶片、燃料汽化器和喷嘴。EB-PVD 热障涂层更耐用, 但制备成本昂贵, 主要用于制造飞机发动机中涡轮叶片等重要的部件。SPS 方法是一种新型的快速烧结技术, 相比常规烧结技术, 其升温速度快、烧结时间短、烧结温度低、晶粒均匀、有利于控制烧结体的细微结构、获得材料的致密度高, 并且有着再现性高、安全可靠、节省空间、节省能源及成本低等优点。Wang 等人[20]用 SPS 方法制备得到了  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  双层涂层结构, 此涂层不仅具有良好的循环耐久性和低热导性, 同时还表现出较好的相稳定性。LCVD 法在制备柱状晶涂层方面具有较高的沉积效率, Goto 等人[18]通过 LCVD 法制备了 (200) 取向的柱状 YSZ 涂层, 沉积速率达到  $180 \text{ nm/s}$ 。

Lei 等人[21]通过第一性原理计算了  $14 \text{ mol}\%$   $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂  $\text{ZrO}_2$  材料的力学以及热学性能。计算得到的 YSZ 材料晶格常数与实验测得的晶格常数相比, 两者误差小于 3%。通过分析 YSZ 材料的电子结构, 发现 Y-O 键弱于 Zr-O 键, 掺杂后的 YSZ 材料弹性模量低于纯  $\text{ZrO}_2$  材料的弹性模量。Lei 等人进一步指出低的模量也使得 YSZ 材料具有更低的热导率。根据 Clake 模型[22]和 Cahill 模型[23]计算得到的 YSZ 材料最低热导率分别为  $1.34 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $1.52 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

除了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂外, Feng 等人[24]对不同  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  掺杂量的 YbSZ 材料也进行了物相及性能研究, 图 2 所示的是实验测得的  $3 \text{ mol}\%$  ~  $10 \text{ mol}\%$   $\text{Yb}_2\text{O}_3$  掺杂量的 YbSZ 材料热导率随温度的变化关系。随着 YbSZ 材料中  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加, 材料物相组成发生变化: 高掺杂量的 YbSZ 材料最终表现为立方相, 且随着  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增多, 氧空位浓度增加, YbSZ 材料热导率显著降低。

在高温气流和恶劣环境下长时间服役, 热障涂层容易产生高温氧化、相变、烧结、腐蚀等, 极大降低涂层的使用寿命。目前的腐蚀环境主要包括两类: 一方面, 粘附在涂层表面的低熔点硅质矿物颗粒 ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  及少量其它金属元素氧化物的混合物, 简称 CMAS) 在高温下与涂层发生高温腐蚀反应而造成涂层的分层和剥落[25]; 另一方面, 燃气轮机所使用的燃料中含有的杂质 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  等) 也会附着于涂层表面腐蚀破坏涂层[26]。为此, 科学家们研究了热障涂层在不同环境下的腐蚀机理, 并据此对涂层的抗腐蚀性能和循环使用寿命进行了改善。CMAS 在高温下会沿 YSZ 涂层的孔隙和裂纹渗透到涂层内部; 同时, YSZ 溶解在 CMAS 中并在冷却过程中重新沉淀时, YSZ 中 Y 的析出会引发涂层的相变。这两重效应的共同作用最终可能导致涂层失效。例如, Mohan 等人[16]用

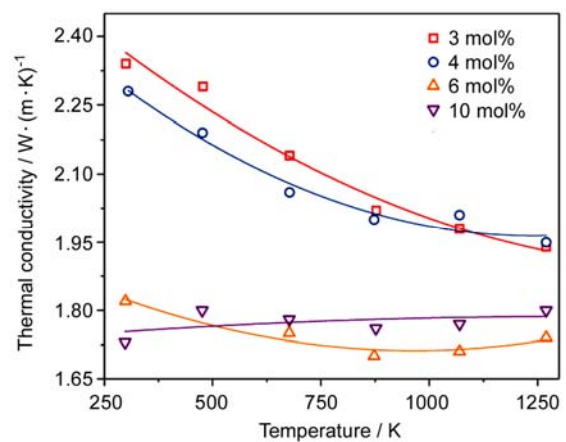


图 2 ( $3 \text{ mol}\%$  ~  $10 \text{ mol}\%$ )  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  材料的热导率[24]

Figure 2 The temperature dependent thermal conductivity of  $3 \text{ mol}\%$  ~  $10 \text{ mol}\%$   $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  [24]

APS 方法制备了 7YSZ 涂层并研究了他们的抗腐蚀情况,发现在涂层的近表面形成了单斜相 YSZ,底部产生了立方相 YSZ。此外,  $V_2O_5$  和  $Na_2SO_4$  等氧化物和盐的腐蚀也会影响涂层的性能,  $Na_2SO_4$  与 YSZ 的热膨胀系数失配度大,会在孔隙和裂纹上产生内应力,导致裂纹在热循环过程中扩大。 $V_2O_5$  与 YSZ 中的 Y 发生反应,使  $Y_2O_3$  从 YSZ 中分离,导致 YSZ 发生相变,这都会导致涂层的失效。对此,研究者们也提出了不同的方法来防止涂层受到腐蚀。一种方法是在 YSZ 涂层上喷涂新的阻挡层,Zhang 等人<sup>[27]</sup>通过在 7YSZ 涂层上再增加一层  $\alpha-Al_2O_3$  (氧化铝高温稳定相) 层,从而对 YSZ 涂层起到了一定保护作用:一方面,氧化铝填充了 YSZ 涂层中的孔洞和裂纹,有效阻塞了 CMAS 的渗透通道;另一方面,  $\alpha-Al_2O_3$  会与 CMAS 发生反应消耗并生成  $CaAl_2Si_2O_8$  和  $MgAl_2O_4$ , 由此进一步抑制了 CMAS 渗透。另一种方法是调整 YSZ 的结构/组成,例如通过改变结构降低孔隙率来减小 CMAS 通道的大小或数量,或者通过元素掺杂来调控 YSZ 成分以此形成优先与 CMAS 反应的新相从而阻止 CMAS 腐蚀。对于熔盐腐蚀,可以通过制备多层或梯度层涂层来加强 YSZ 涂层的抗熔盐腐蚀能力<sup>[28]</sup>。

然而,受制于  $ZrO_2$  本身的性能,通过掺杂已经很难使得 YSZ 基材料的力/热学和抗腐蚀性能获得大幅提高。一方面,在服役温度高于  $1200^\circ C$  的情况下,YSZ 热障涂层材料会发生相变,从而在涂层中形成裂纹<sup>[29]</sup>,这使得 YSZ 材料的使用温度受到限制。另一方面,YSZ 涂层材料中具有高浓度的氧离子空位,其在高温下有助于氧的输送和粘结层的氧化,在陶瓷与粘结层的界面(粘结层表面)形成热生长氧化物(Thermally Grow Oxide, TGO),导致陶瓷涂层剥落。根据 TBC 寿命预测模型,TBC 涂层失效归因于在高温下形成的 TGO 及其界面会产生比较大的拉应力和剪应力。图 3 示出了 TBC 的热循环寿命与基板温度之间的关系<sup>[30]</sup>,可以看出,随着基板温度的升高,材料热循环寿命降低。此外,科学家也正在探索除氧化钇以外的其他氧化锆稳定剂。当使用稀土氧化物(例如  $Gd_2O_3$  和  $Nd_2O_3$ ) 做掺杂剂时,由于稀土元素和锆的质量相差较大,材料的热导率比 YSZ 低<sup>[31]</sup>;但是,这些掺杂剂也降低了氧化锆亚稳四方相的抗失稳抵抗力<sup>[32]</sup>。因此,科学家们正积极寻找性能更为优异的潜在 TBC 材料以替代 YSZ。对于各种新型热障涂层材料的研究取得了快速发展。

## 2 钙钛矿氧化物

钙钛矿氧化物因其优异的物理/化学性能和广泛的应用前景,受到了研究者的持续关注。因具

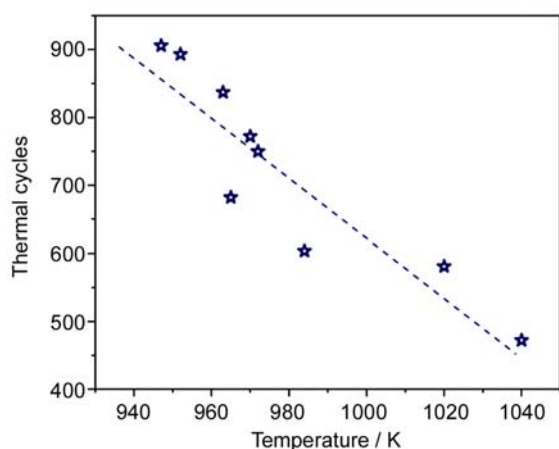


图 3 YSZ 材料热循环寿命与基板温度之间的关系<sup>[29]</sup>

Figure 3 Relationship between thermal cycle life of YSZ materials and substrate temperature<sup>[29]</sup>

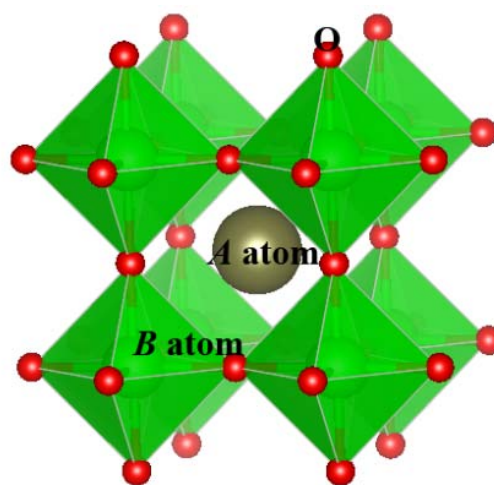


图 4 钙钛矿材料的晶体结构  
Figure 4 Crystal structure of perovskite  $ABO_3$

有良好的高温稳定性、适中的力学性能以及低的热导率, 钙钛矿型氧化物被认为是一种潜在的高性能 TBC 材料。ABO<sub>3</sub> 立方钙钛矿型氧化物的晶体结构如图 4 所示, 其中 A 原子占据了立方结构的体心位置, B 原子占据了顶点位置, B-O 原子形成了一个稳定的 BO<sub>3</sub> 八面体结构<sup>[33]</sup>。由于 A、B 位离子存在广泛的可选择性, 钙钛矿型氧化物具有可调控的化学键和力/热学性能; A 位或 B 位离子可被各种不同半径及化合价的阳离子取代, 这种固溶/掺杂的方法可以进一步提高材料性能。

钙钛矿钨酸盐在高温下具有优异的力/热性能, 是目前研究最为广泛的钙钛矿氧化物。Liu 等人<sup>[34]</sup>通过第一性原理计算, 研究了几种典型钙钛矿 ABO<sub>3</sub> (A = Sr、Ba; B = Ti、Zr、Hf) 材料的力/热学性能, 同时探究了其结构-性能关系。研究表明 ABO<sub>3</sub> 化合物中 A-O 键弱于 B-O 键, 化学键的这种不均匀性在这些钙钛矿氧化物中的各向异性力/热性能中起到了主要作用。表 1 列出了这 6 种 ABO<sub>3</sub> 化合物的晶格常数以及力/热学性能计算值。当 A 位元素相同时, 钨酸盐的弹性常数  $c_{11}$  高于钛酸盐和锆酸盐, 而钛酸盐的弹性常数  $c_{12}$ 、 $c_{44}$  和体模量大于锆酸盐和钨酸盐。而且, SrZrO<sub>3</sub>、SrHfO<sub>3</sub> 和 BaHfO<sub>3</sub> 的 Pugh 比值 ( $G/B$ ) 低于或接近临界点 (0.571), 是损伤容性陶瓷。这 6 种化合物的最低热导率在  $1.09 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 1.74 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  之间, 略低于 YSZ 材料 ( $1.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 2.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), 且其中 SrHfO<sub>3</sub> 和 BaHfO<sub>3</sub> 的热导率与新型 TBC 材料 (如 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sm<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等) 的热导率相近, 表明这些材料作为高温陶瓷材料 (包括 TBCs) 所具有的巨大潜质。此外, 该研究还发现钙钛矿氧化物中 A、

表 1 一些钙钛矿化合物的晶格常数  $a$ 、弹性常数  $c_{ij}$ 、体模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$ 、泊松比  $\nu$  以及最小热导率  $k_{\min}$  (0 K)<sup>[34]</sup>

Table 1 Calculated lattice constants ( $a$ ), elastic constants ( $c_{ij}$ ), bulk modulus ( $B$ ), shear modulus ( $G$ ), Young's modulus ( $E$ ), Poisson's ratio  $\nu$  and minimum thermal conductivity ( $k_{\min}$ ) of perovskites at 0 K<sup>[34]</sup>

	SrTiO <sub>3</sub>	SrZrO <sub>3</sub>	SrHfO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	BaZrO <sub>3</sub>	BaHfO <sub>3</sub>
$a / \text{\AA}$	3.894	4.131	4.249	3.979	4.185	4.286
$c_{11} / \text{GPa}$	346.1	340.2	399.6	315.8	299.7	379.6
$c_{12} / \text{GPa}$	101.3	75.5	59.9	109.5	61.1	69.7
$c_{44} / \text{GPa}$	114.4	74.3	61.3	127.0	86.9	72.4
$B / \text{GPa}$	183.0	163.7	173.6	178.1	140.6	173.0
$G / \text{GPa}$	117.5	93.8	92.7	116.9	98.7	98.8
$E / \text{GPa}$	290.4	236.2	236.2	287.8	239.9	248.9
$\nu$	0.24	0.26	0.27	0.23	0.22	0.26
$k_{\min} / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	1.74	1.37	1.15	1.52	1.24	1.09

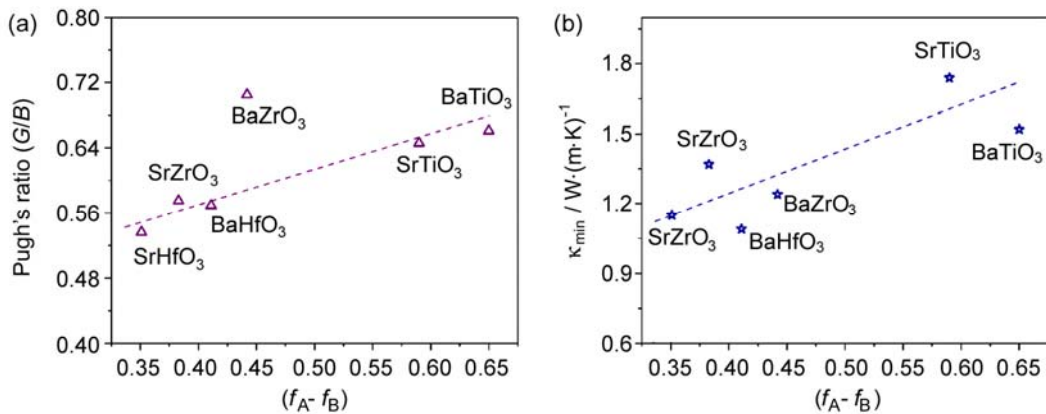


图 5 A 位和 B 位元素电负性差异与 (a) Pugh 比以及 (b) 理论最小热导率  $k_{\min}$  之间的关系<sup>[34]</sup>  
Figure 5 The Pugh's ratio ( $G/B$ ) and minimum thermal conductivity  $k_{\min}$  versus the electro negativity discrepancy between A and B site atoms of perovskites<sup>[34]</sup>

B 原子的电负性差异越小, 材料具有更低的理论热导率并具有良好的损伤容性 (图 5), 这为后续材料性能的分析 and 优化提供了理论基础。

近年来,  $\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{SrZrO}_3$  和  $\text{BaZrO}_3$  等都被认为是潜在的热障涂层材料而得到了研究。 $\text{CaZrO}_3$  的热导率为  $2.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [35], 热膨胀系数在 300 K ~ 1273 K 之间为  $8.4 \times 10^{-6} / \text{K} \sim 8.9 \times 10^{-6} / \text{K}$  [3]。 $\text{SrZrO}_3$  在 1000°C 时的导热系数为  $2.08 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [36], 其线性热膨胀系数在 995 K ~ 1800 K 之间为  $8.7 \times 10^{-6} / \text{K}$  [37], 并且在高于 1250°C 的环境中表现出较好的循环性能。Wen 等人 [36] 对  $\text{SrZrO}_3$  材料的研究结果表明, 与 YSZ 相比, 致密的  $\text{SrZrO}_3$  材料表现出更低的杨氏模量以及较好的断裂韧性, 但其热容测试结果表明其在升温过程中会发生相变而带来热循环下的结构失稳。实验上通过对  $\text{BaZrO}_3$  材料的性能研究, 发现  $\text{BaZrO}_3$  材料具有好的高温力/热学性能。相比于 YSZ 材料, 在 1473 K 时  $\text{BaZrO}_3$  的高温杨氏模量仍为室温时的 81.6%, 模量的衰减度小于 YSZ, 表现出更好的耐高温性能 [38]。同时  $\text{BaZrO}_3$  具有较好的热学性能, 图 6 为  $\text{BaZrO}_3$  材料热导率和热膨胀系数随温度的变化关系。在 1473 K 下  $\text{BaZrO}_3$  的热膨胀系数为  $7.84 \times 10^{-6} / \text{K}$ , 热导率为  $2.81 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [38]。

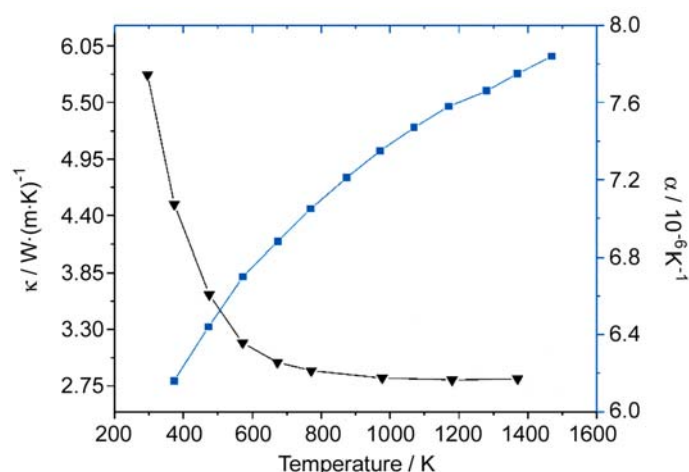


图 6  $\text{BaZrO}_3$  材料的热膨胀系数  $\kappa$  与热导率  $\alpha$  随温度的变化关系 [38]

Figure 6 Temperature dependent thermal conductivity,  $\kappa$ , and thermal expansion coefficient,  $\alpha$ , of  $\text{BaZrO}_3$  [38]

为了进一步提高材料性能, 通过固溶/掺杂手段得到钙钛矿基新材料也成为了研究者们关注的方向。近来, Yang 等人 [39] 和 Zhang 等人 [40] 通过无压烧结制备了  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{ZrO}_3$  和  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{ZrO}_3$  体系固溶体材料并对其力学/热学性能进行了探索。对两种固溶体的高温杨氏模量研究表明, 1473 K 时  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{ZrO}_3$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) 的杨氏模量值分别为 157.29 GPa、152.07 GPa、147.22 GPa 和 144.82 GPa, 相应为室温杨氏模量值的 70.7%、69.4%、68.8% 和 71.1%。 $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{ZrO}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 固溶体高温时杨氏模量分别衰减 18.4%、15.3%、16.2%、18%、20.3% 和 14.4%。 $\text{SrZrO}_3$  和  $\text{BaZrO}_3$  高温时的杨氏模量衰减分别为 35.7% 和 18.4% [41,38], 5YSZ 高温时的杨氏模量仅为室温时的 62.9% [42]。与这些材料相比, 两种固溶体材料表现出良好的高温力学性能。在热学性能方面, 1073 K 时,  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{ZrO}_3$  的热导率在  $1.76 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 1.94 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  之间, 低于纯相  $\text{SrZrO}_3$  和  $\text{CaZrO}_3$  的热导率值 [35,36]; 其中, 固溶量为 40% Ca 的固溶体相比  $\text{SrZrO}_3$  热导率降低了 27.3%。在  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{ZrO}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 固溶体材料中,  $\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{ZrO}_3$  在整个温度段表现出最低的热导率, 为  $2.06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 2.52 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。此外,  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{ZrO}_3$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) 的热膨胀系数为  $10.75 \times 10^{-6} / \text{K} \sim 11.23 \times 10^{-6} / \text{K}$  [39],  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{ZrO}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 固溶体材料的热膨胀系数为  $7.73 \times 10^{-6} / \text{K} \sim 9.25 \times 10^{-6} / \text{K}$  [40]。这些研究结果表明, 固溶明显改善了钙

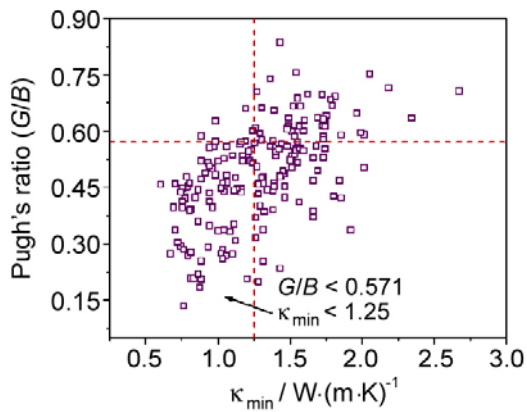


图 7 ABO<sub>3</sub> 化合物最低热导率与 Pugh 比之间的关系<sup>[43]</sup>

Figure 7 Pugh's ratio versus the minimum thermal conductivity of 190 ABO<sub>3</sub> perovskites<sup>[43]</sup>

BaCeO<sub>3</sub>、BiGaO<sub>3</sub>、EuHfO<sub>3</sub>、EuSbO<sub>3</sub>、TiNbO<sub>3</sub> 和 TiTaO<sub>3</sub><sup>[43]</sup>。对这 6 种材料进行进一步力/热学性能各向异性研究发现, 这 6 种化合物的热导率可进一步降低。

### 3 烧绿石氧化物

稀土烧绿石型氧化物 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, A 为稀土元素、B 为四价金属阳离子) 因具有高熔点、低热导率、良好的缺陷容性、良好的高温相稳定性和大的热膨胀系数等特性而备受关注, 是 1300°C 以上非常具有应用前景的热障涂层材料之一<sup>[22,44,45]</sup>。A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 烧绿石结构如图 8 所示, 一般认为是 BO<sub>2</sub> 萤石结构中一半 B 原子被稀土原子取代而生成, 同时形成 1/8 的氧空位以满足电中性<sup>[46]</sup>。近年来, 关于烧绿石氧化物热障涂层材料的研究在理论计算预测、实验分析和涂层腐蚀防护等方面展开。

烧绿石体系的理论计算研究为其作为热障涂层材料的成分设计提供了重要的指导。Schelling 等人<sup>[44]</sup>借助分子动力学模拟得出 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Y、Er 和 Lu; B = Ti、Mo、Sn、Zr 和 Pb) 的理论热导率在 1.40 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> ~ 3.05 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> 之间。Liu 等人<sup>[45]</sup>采用密度泛函理论研究了 La<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (B = Ti、Ge、Zr、Sn 和 Hf) 的化学键与力/热学性能之间的关系, 预测的 La<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 最小热导率介于 1.17 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> ~ 0.87 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> 之间, 低于其对应的二元氧化物的最小热导率。此结果表明: 相较于二元氧化物, 三元氧化物间的 La-O 弱键增加了结构复杂性从而增加声子散射,

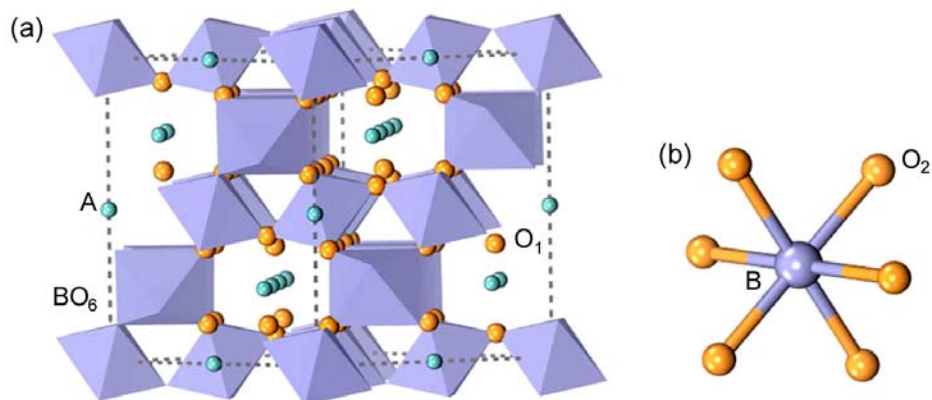


图 8 (a) A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 型氧化物的晶体结构; (b) BO<sub>6</sub> 八面体<sup>[47]</sup>

Figure 8 (a) Crystal structure of pyrochlore rare-earth oxides; (b) structure of BO<sub>6</sub> octahedra<sup>[47]</sup>

钛矿材料的力学和热学性能。

最近, Liu 等人<sup>[43]</sup>对国际晶体学数据库已知的 300 多种钙钛矿氧化物进行了高通量理论计算, 以期对整个钙钛矿体系氧化物有一个更深入和全面的理解。他们在已知材料中发现有 190 种钙钛矿化合物结构稳定, 并建立了其性能数据库。图 7 为计算所得的 190 种化合物的 Pugh 比和最低热导率。通过对这 190 种化合物的最低热导率和 Pugh 比的分析, 以 Pugh 比  $G/B < 0.571$  和最低热导率  $k_{\min} < 1.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  为判据, 筛选预测了 6 种兼具结构稳定、热导率低 ( $0.86 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 1.22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )、损伤容性和力学性能适中等特征的新型热障涂层候选材料:

降低了热导率。Feng 等人<sup>[48,49]</sup>采用第一性原理方法系统研究了稀土锡酸盐 ( $A_2Sn_2O_7$ ,  $A = La, Nd, Sm, Gd, Er$  和  $Y$ ) 和稀土锆酸盐 ( $A_2Zr_2O_7$ ,  $A = La, Pr, Nd, Sm, Eu$  和  $Gd$ ) 的力/热学性能, 研究表明: 稀土锡酸盐具有相似的杨氏模量, 为 238 GPa ~ 253 GPa; 稀土锆酸盐  $La_2Zr_2O_7$ 、 $Pr_2Zr_2O_7$  和  $Sm_2Zr_2O_7$  的杨氏模量 (224 GPa ~ 257 GPa) 与锡酸盐相当, 但其他锆酸盐杨氏模量较低 (156 GPa ~ 175 GPa)。稀土锡酸盐和锆酸盐的热导率预计分别为  $1.8 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \sim 2.5 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  和  $0.98 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \sim 1.37 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  (1273 K), 均低于商用 TBC 材料 YSZ 的热导率 ( $2.5 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \sim 3.2 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )。

最近, Yang 等人<sup>[47]</sup>采用第一性原理计算了 94 种  $A_2B_2O_7$  ( $A = La \sim Lu$  和  $Y$ ;  $B = Ti, Sn, Hf, Zr, Pr$  和  $Ce$ ) 烧绿石型氧化物的力学及热学性能。图 9 对所得到的部分烧绿石氧化物体模量、杨氏

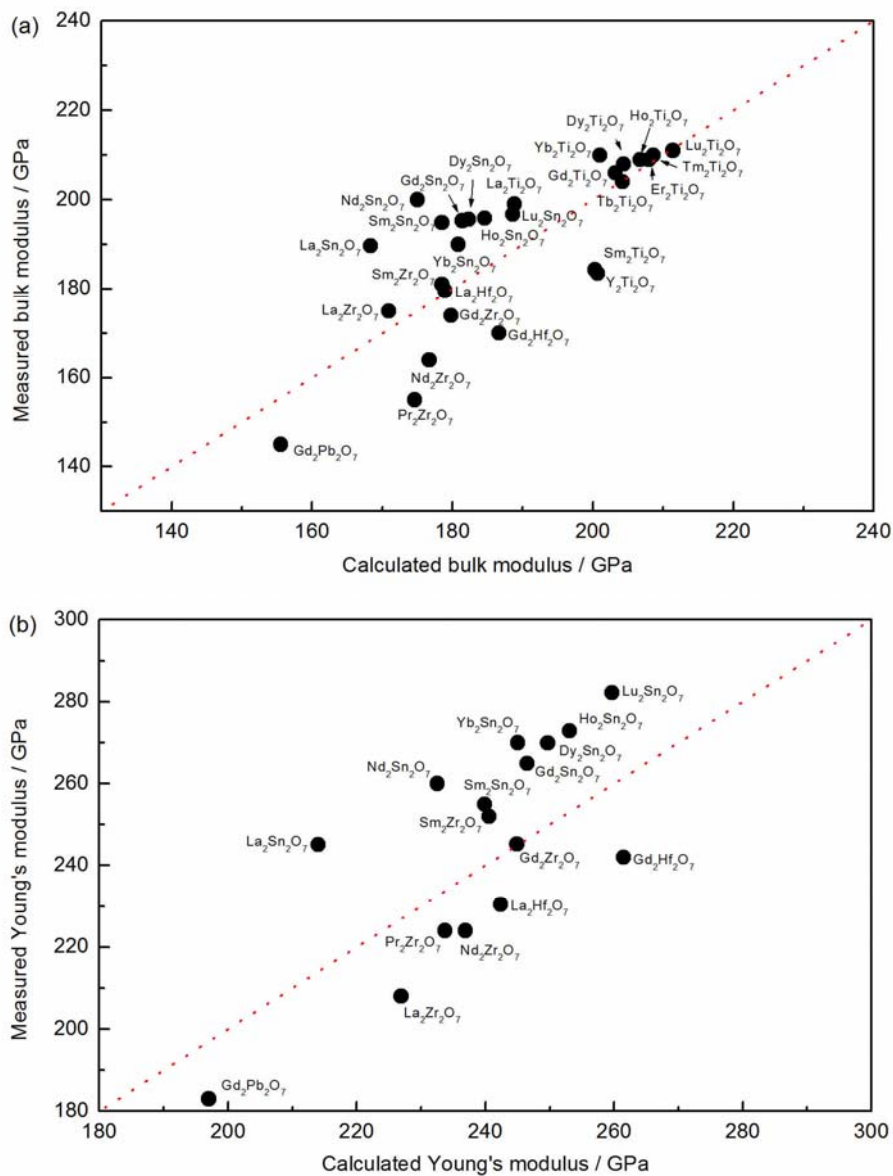


图 9 文献 [47] 报道的烧绿石稀土氧化物的 (a) 体模量和 (b) 杨氏模量计算值与其他文献<sup>[49–61]</sup>报道的实验值或计算值的比较

Figure 9 Comparison of the calculated values in Ref. [47] with the experimental or calculated values reported in [49–61] for (a) bulk modulus and (b) Young's modulus of pyrochlore oxides



模量计算值与其他文献报道的实验值或计算值<sup>[49-61]</sup>进行了对比。这 94 种化合物的最小热导率范围为  $0.97 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 1.73 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 按照以下顺序递增:  $\text{A}_2\text{Ce}_2\text{O}_7 < \text{A}_2\text{Pr}_2\text{O}_7 < \text{A}_2\text{Hf}_2\text{O}_7 < \text{A}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 < \text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 < \text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , 且均低于 YSZ 的热导率 ( $2.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 3.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )。研究发现大质量和大半径的 Ce 和 Pr 基烧绿石氧化物具有很低的热导率, 与实验上报道的  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  和  $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  等具有的低热导率 ( $0.55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 1.75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 吻合较好<sup>[62-64]</sup>。另外, 借助机器学习方法进一步揭示了影响烧绿石氧化物力学和热学性能的重要本征参数, 发现除阳离子半径外, A 位元素的电负性、化合物的密度以及 B 位元素的质量也会影响化合物的力学及热学性能。烧绿石型氧化物的本征参数和其力/热学性能之间的定量模型可表示为:

$$K = 2.095R_B - 0.950F_B + 0.079M_A - 0.521R_A - 0.008M_B - 0.004a + 377.998 \quad (1)$$

$$G = 3.467EN_B - 1.901R_B - 0.413G_B - 0.269R_A + 0.103M_A - 0.067M_B - 0.004a + 240.741 \quad (2)$$

$$\kappa_{\min} = -0.014R_B - 0.004R_A - 0.004F_B + 0.002M_A - 0.002M_B + 3.083 \quad (3)$$

$$\theta_D = -5.505R_B - 1.906F_B - 0.808M_B - 0.760M_A - 0.357R_A - 0.010a + 1270.488 \quad (4)$$

其中,  $K$  为体积模量,  $G$  为剪切模量,  $\kappa_{\min}$  为最小热导率,  $\theta_D$  为德拜温度,  $M$ 、 $R$ 、 $EN$  分别为原子质量、离子半径 (单位为 pm) 和电负性,  $F$  表示元素的周期,  $a$  为晶格常数, 下标 A 和 B 分别代表相应的阳离子。

通过掺杂/固溶会提高晶体结构的复杂度, 增加低频光学支, 有效提高声子散射, 从而进一步降

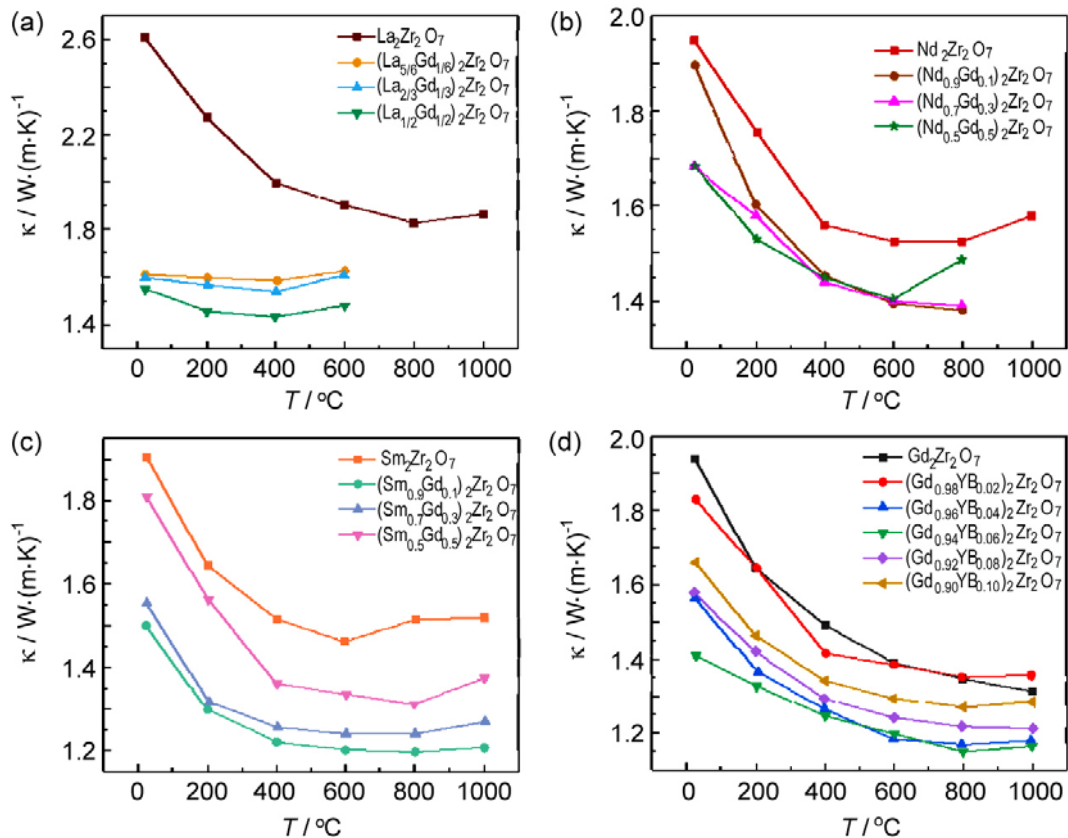


图 10 不同材料的热导率随温度变化关系<sup>[67,72,73]</sup>

Figure 10 Thermal conductivity as functions of temperature for different materials: <sup>[67,72,73]</sup>

(a)  $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ; (b)  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ; (c)  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ; (d)  $(\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

低材料热导率。例如  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  中掺杂 30 at% Gd 后, 热导率从  $1.55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  下降到  $0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [65];  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$  和  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$  的热导率分别比  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的热导率降低 32%、12.5% 和 18.8% [65, 66]。其机理包括: 一方面, 掺杂可引起晶体结构畸变和声子模式软化从而影响热导率。例如, 在  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x = 1/6 \sim 1/3$ )、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  固溶体的超低热导率出现在烧绿石和萤石结构之间有序-无序相变的临界点附近 [67–69]。另一方面, 在  $(\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  中, 当重质量和小离子半径的  $\text{Yb}^{3+}$  原子被放置在  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  晶格中阴离子包裹的大体积阳离子位置时, 它们大的热振幅会显著散射传热声子, 并将热导率降低到接近非晶极限 [70]。此外, 等化学价元素替代也是通过散射声子降低材料热导率的有效方法之一, 因为等化学价固溶元素与基体材料具有良好的化学和结构相容性, 其固溶浓度具有较大的可调控范围。与无固溶的材料相比, 烧绿石氧化物固溶体的热导率将进一步降低, 最高可达 40% [71]。

图 10 给出了  $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $(\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  固溶体材料的热导率随温度的变化关系 [67, 72, 73]。

包括  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) 和  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (GZO) 在内的烧绿石稀土锆酸盐热障涂层被广泛研究。目前烧绿石涂层的主要制备方法为大气等离子喷涂 (APS) 和电子束-物理气相沉积 (EB-PVD), 但在制备过程中依然存在着多种亟待解决的问题。例如, EB-PVD 法制备 LZO 涂层时会发生成分偏析, 不仅影响涂层的成分及微观形貌, 而且偏析出的  $\text{La}_2\text{O}_3$  会与  $\text{CO}_2$  反应造成体积膨胀从而导致涂层开裂或脱落, 影响 TBCs 的性能 [74, 75]。为此, 近年来激光增强化学气相沉积 (LCVD) 作为一种新型沉积涂层的方法开始被采用。这一方法可制备出高质量柱状晶 TBCs 涂层, 同时可实现氧化物成分连续调控, 被应用于 YSZ、LZO 和 GZO 涂层的制备 [76–80]。Yang 等人 [78] 发现激光能同时提供加热和诱导作用, 加速先驱体和氧气的高温反应, 以  $250 \mu\text{m}/\text{h}$  以上的沉积速率制备出 LZO 涂层, 同时没有发现其成分偏析的现象。

相对于 YSZ 热障涂层材料, 稀土烧绿石锆酸盐具有更好的耐热腐蚀性 [78, 79]。Lashmi 等人 [81] 采用 APS 方法制备了 YSZ/ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  复合涂层, 其  $m\text{-ZrO}_2$  转变的体积分数 (64%) 远小于单一 YSZ 涂层 (93%), 减少了体积膨胀, 从而有效地避免涂层分裂, 一定程度上延长了 TBCs 的使用寿命。Saremi

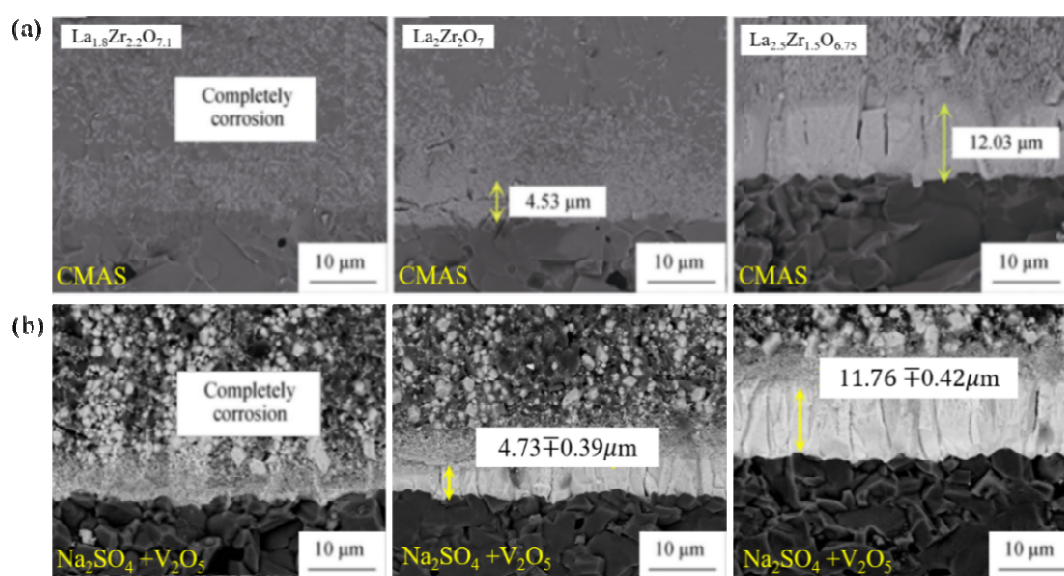


图 11 三种涂层腐蚀后的横截面形貌: (a) 1523 K CMAS 1 h; (b) 1173 K ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ ) 1 h [79, 80]

Figure 11 Cross-sectional SEM images of three coatings after (a) CMAS corrosion at 1523 K for 1 h; (b) ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ ) corrosion at 1173 K for 1 h [79, 80]

等人<sup>[82]</sup>对比 50 wt% YSZ + 50 wt%  $Gd_2Zr_2O_7$  复合涂层与单一  $Gd_2Zr_2O_7$  涂层在  $(Na_2SO_4 + V_2O_5)$  熔盐腐蚀环境下的耐蚀性能。前者经过 6 个热腐蚀实验的循环后整个涂层发生降解, 并传播到粘结层, 造成陶瓷顶层的分层和剥落; 后者经过 9 个热腐蚀实验的循环后涂层发生降解, 伴随较小的宏观裂纹和孔隙率, 即稀土锆酸盐结构的  $Gd_2Zr_2O_7$  具有比 YSZ 更好的耐热腐蚀性。稀土烧绿石锆酸盐的抗 CMAS 腐蚀和耐  $Na_2SO_4 + V_2O_5$  熔盐腐蚀机理可解释如下: 稀土烧绿石锆酸盐可与 CMAS 反应形成  $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  (RE 为稀土元素) 磷灰石相硅酸盐, 有效减少 CMAS 的渗透并保护底层材料。如 EB-PVD 制备的  $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$  涂层, 由于 CMAS 腐蚀过程中会形成镧/铈磷灰石相, 显示出比 YSZ 涂层更好的 CMAS 耐蚀性<sup>[83]</sup>。增加稀土元素含量可以进一步改善稀土烧绿石锆酸盐的腐蚀抗性。Zhu 等人<sup>[79]</sup>采用 LCVD 研究了三种不同 La/Zr 配比的锆酸镧 ( $La_{1.8}Zr_{2.2}O_{7.1}$ 、 $La_2Zr_2O_7$  和  $La_{2.5}Zr_{1.5}O_{6.75}$ ) 涂层在 1523 K 下的耐 CMAS 腐蚀性能。三种涂层腐蚀 1 h 后的横截面形貌如图 11 (a) 所示,  $La_{2.5}Zr_{1.5}O_{6.75}$  具有较低的熔融 CMAS 渗透速率。这可归因于过量的 La 促进了结晶  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$  磷灰石相硅酸盐的形成, 有效地抑制了熔融 CMAS 随后的渗透。该研究阐明了稀土元素对 CMAS 耐蚀性的重要作用, 提出了一种通过调控稀土元素组成来提高 CMAS 耐蚀性的策略。

稀土烧绿石锆酸盐在  $(Na_2SO_4 + V_2O_5)$  中的腐蚀产物为  $REVO_4$  和  $m-ZrO_2$  的致密层, 其能有效阻碍熔融的硫酸盐/钒酸盐的进一步渗透, 并延长涂层的使用寿命。Yin 等人<sup>[84]</sup>研究了  $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$  在 900°C 下与熔融混合物  $(Na_2SO_4 + V_2O_5)$  的腐蚀情况, 发现陶瓷多孔层下面是由腐蚀产物  $(La,Ce)VO_4$  和  $m-ZrO_2$  形成的致密层; 而且腐蚀反应在高温下更快进行, 并在短时间内生成大量腐蚀产物堵塞孔隙, 从而防止熔盐进一步渗透, 降低了腐蚀层厚度。Zhu 等人<sup>[80]</sup>研究了  $La_{1.8}Zr_{2.2}O_{7.1}$ 、 $La_2Zr_2O_7$  和  $La_{2.5}Zr_{1.5}O_{6.75}$  三种涂层在混合熔融  $(Na_2SO_4 + V_2O_5)$  中的耐腐蚀性, 随着 La 含量的增加, 产生的  $LaVO_4$  增加, 而  $m-ZrO_2$  减少, 且涂层的失重更少,  $SO_3$  的挥发更为缓慢。与其它涂层相比,  $La_{2.5}Zr_{1.5}O_{6.75}$  涂层具有更好的耐腐蚀性。这种改善主要是由于过量的 La 在熔盐层与 LZO 涂层的

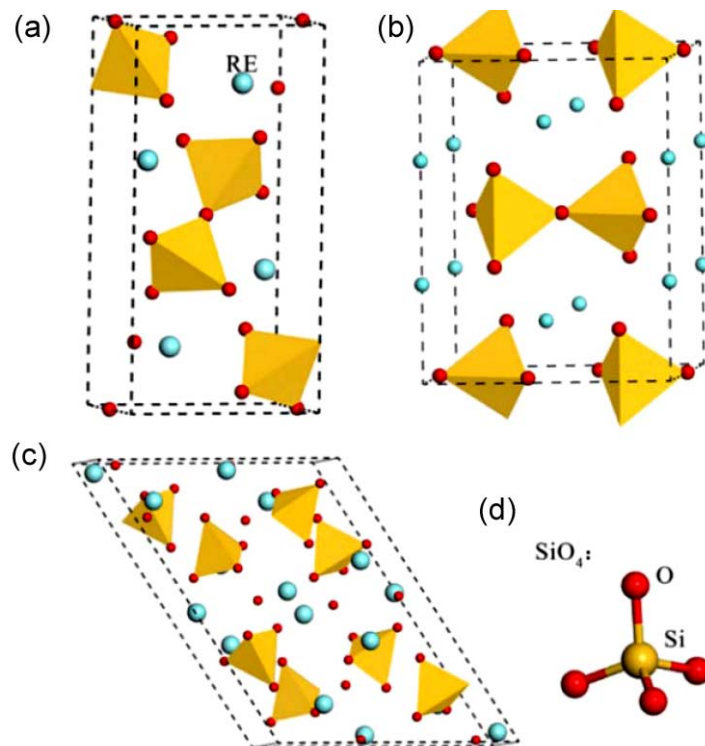


图 12 (a)  $\gamma-RE_2Si_2O_7$ 、(b)  $\beta-RE_2Si_2O_7$ 、(c)  $X_2-RE_2SiO_5$  和 (d)  $Si(O/N)_4$  的单元结构<sup>[33]</sup>  
Figure 12 Crystal structures of (a)  $\gamma-RE_2Si_2O_7$ , (b)  $\beta-RE_2Si_2O_7$ , (c)  $X_2-RE_2SiO_5$  and (d)  $Si(O/N)_4$  units<sup>[33]</sup>

接触界面处消耗了大量的腐蚀性  $\text{NaVO}_3$ 。界面处腐蚀熔盐浓度的降低，有效地减小了腐蚀速率，为今后通过本征成分进行热障涂层耐腐蚀性能优化提供了指导。

#### 4 稀土硅酸盐

随着发动机工作温度的不断提升，镍基高温合金受制于基体性能，在将来难以满足发动机高温工作下的设计需求。为此，硅基非氧化物陶瓷（例如氮化硅、碳化硅及其碳纤维增强复合材料）逐渐受到关注<sup>[85,86]</sup>。这类材料具有优异的高温力学性能和稳定性，能够满足未来更高工作温度下热端部件所需的性能指标。然而，由于长期暴露于苛刻的极端燃烧环境下，同时钙镁铝硅酸盐、水蒸气和氧气等空气中的成分会腐蚀、氧化这类硅基非氧化物陶瓷，使这类材料快速衰退并伴随性能下降，最终导致部件失效。因此，热/环境障涂层（Thermal/Environmental Barrier Coatings, T/EBCs）被提出用于硅基非氧化物陶瓷表面，通过阻隔热量传递并阻止环境对基体的腐蚀，从而提升整体部件的服役寿命<sup>[87–89]</sup>。

表 2  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  (RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 和 Y)<sup>[108]</sup>、 $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (RE = Yb, Lu 和 Y)<sup>[103]</sup> 的弹性常数和力学性能 (单位: GPa)

Table 2 Elastic constants and mechanical properties (in GPa) of  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  (RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y)<sup>[108]</sup>,  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and  $\beta\text{-RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (RE = Yb, Lu and Y)<sup>[103]</sup>

	$c_{11}$	$c_{22}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{55}$	$c_{66}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{15}$
$\text{Tb}_2\text{SiO}_5$	211	169	181	43	75	57	51	80	-17
$\text{Dy}_2\text{SiO}_5$	215	179	184	45	76	62	54	81	-16
$\text{Ho}_2\text{SiO}_5$	220	190	185	47	76	63	58	83	-15
$\text{Er}_2\text{SiO}_5$	225	201	188	49	77	65	61	84	-14
$\text{Tm}_2\text{SiO}_5$	225	214	179	52	72	67	66	78	-8
$\text{Yb}_2\text{SiO}_5$	223	185	202	46	83	62	55	102	-16
$\text{Lu}_2\text{SiO}_5$	240	221	194	52	81	71	67	86	-9
$\text{Y}_2\text{SiO}_5$	224	208	154	47	64	65	92	55	-5
$\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	196	287	225	63	98	90	126	110	-7
$\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	303	203	203	70	103	71	116	129	-24
$\gamma\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	263	197	198	71	97	67	109	122	-12
$\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	298	215	210	77	107	74	119	135	-24
	$c_{23}$	$c_{25}$	$c_{35}$	$c_{46}$	$B$	$G$	$E$	$\nu$	( $G/B$ )
$\text{Tb}_2\text{SiO}_5$	37	-16	-18	-10	98.0	58.0	146	0.251	0.592
$\text{Dy}_2\text{SiO}_5$	40	-16	-20	-10	101.0	60.5	152	0.205	0.599
$\text{Ho}_2\text{SiO}_5$	44	-30	-24	-11	104.0	61.5	153	0.254	0.591
$\text{Er}_2\text{SiO}_5$	47	-17	-26	-11	109.0	63.0	159	0.256	0.578
$\text{Tm}_2\text{SiO}_5$	49	-20	-20	-10	110.0	64.5	161	0.255	0.586
$\text{Yb}_2\text{SiO}_5$	49	-18	-21	-15	111.5	62.0	158	0.264	0.556
$\text{Lu}_2\text{SiO}_5$	49	-20	-35	-11	114.5	67.5	169	0.253	0.590
$\text{Y}_2\text{SiO}_5$	29	-0	-0	-10	100.5	60.5	152	0.248	0.602
$\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	99	-16	-8	-33	151.0	68.0	177	0.304	0.450
$\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	108	-45	-8	-31	153.0	65.0	170	0.314	0.425
$\gamma\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	108	-46	-2	-27	145.0	62.0	162	0.313	0.428
$\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	118	-42	-9	-28	160.0	68.0	178	0.314	0.425

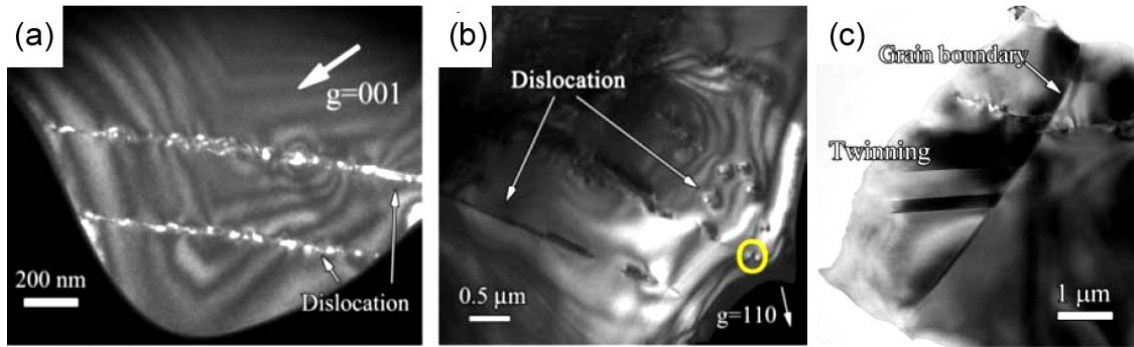


图 13  $\beta$ - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  样品的 (a) 平行位错弱束暗场像、(b) 位错暗场像以及 (c) 变形孪晶明场像<sup>[106]</sup>  
 Figure 13 TEM micrographs of deformation region with high stress: (a) weak beam dark-field image of parallel dislocations; (b) dark-field image of dislocations; (c) bright-field image of the deformation of twins<sup>[106]</sup>

稀土硅酸盐 (包括  $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$  和  $\beta$ - $\gamma$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , 其晶体结构如图 12 所示) 由于在高温下具有良好的隔热效果、较高的化学稳定性、较低的热膨胀系数以及水蒸气环境下的腐蚀抗性, 成为一种受到广泛关注的 T/EBCs 涂层材料。其中,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  和  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  首先被提出作为热障/环障涂层的潜在材料<sup>[90-95]</sup>。后续通过将 Y 替换为其他稀土元素, 研究了大量的稀土单硅酸盐和  $\beta$ - $\gamma$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  双硅酸盐, 加深了对这一体系的理解并进一步优化性能<sup>[94-102]</sup>。

已研究的  $\gamma$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\beta$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\text{RE} = \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ ) 的弹性常数和力学性能列于表 2。这一类材料具备较为适中、全面的力学性能, 其中  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相对  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  具有更高的模量。通过考察剪切模量  $G$  与体模量  $B$  比值, 可以发现  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  的  $G/B$  值略低于或接近准塑性临界值 0.571,  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的  $G/B$  值则更低, 说明其具备比较良好的损伤容性。实验中发现杨氏模量和内耗随温度变化, 而内耗的变化与材料的韧脆转变相关。Kardashev 等人<sup>[103]</sup>采用分段线性拟合内耗谱的方法确定了一些金属化合物的韧脆转变温度。这种方法也可以用于测定  $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$  的韧脆转变温度。基于此, Tian 等人<sup>[104]</sup>测量了  $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$  杨氏模量和内耗随温度的变化关系, 在 1600 K 附近发现模量快速下降的同时内耗迅速上升。Schaller 等人<sup>[105]</sup>认为韧脆转变一般分为两个阶段: (1) 由脆性到韧性转变; (2) 由韧性到延性转变。采用压痕方法, Tian<sup>[106]</sup>发现  $\beta$ - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  在 3 N 载荷下压痕边缘只有碎片翘起, 并无裂纹产生。Tian 等人<sup>[107]</sup>使用球压法在样品中引入形变, 发现在样品中存在明显的塑性形变并伴随大量的平行位错和变形孪晶 (图 13)。当温度高于韧脆转变温度时, 球压实验发现样品中存在大量位错但并未发现变形孪晶, 证明  $\beta$ - $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的塑性形变机制是位错与孪晶的竞争与平衡。

Sun 等人<sup>[96-108]</sup>通过计算和实验研究了两种稀土硅酸盐的热导率, 其中  $\gamma$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  的理论最低热导率计算值分别为  $1.16 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $1.01 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 与实验测得的热导率  $1.90 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $1.29 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  非常接近 (1400 K)。近年来, 一系列理论预测与实验探索围绕  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  和  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  展开 (其中 RE 为比 Y 原子质量更大的其他稀土元素)。如图 14 (a)~(c) 所示, 更重的元素替代 Y 元素会使稀土硅酸盐热导率进一步降至  $0.80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 0.85 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $\text{RE}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  和  $\text{Lu}$ ),  $1.14 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $\beta$ - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) 和  $1.19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $\beta$ - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )<sup>[104,108]</sup>。这些硅酸盐热导率的理论预测值与实验值吻合得很好。室温下,  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  热导率计算值和实验值范围分别为  $2.88 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 4.32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $4.34 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 5.23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  热导率的计算和实验值范围则分别是  $2.82 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 3.22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $1.88 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 3.47 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 高温下 (1273 K), 稀土双硅酸盐和稀土单硅酸盐的理论热导率分别降低至  $1.29 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 1.74 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $1.62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 1.93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  以及  $0.90 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 1.08 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $1.09 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 1.58 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

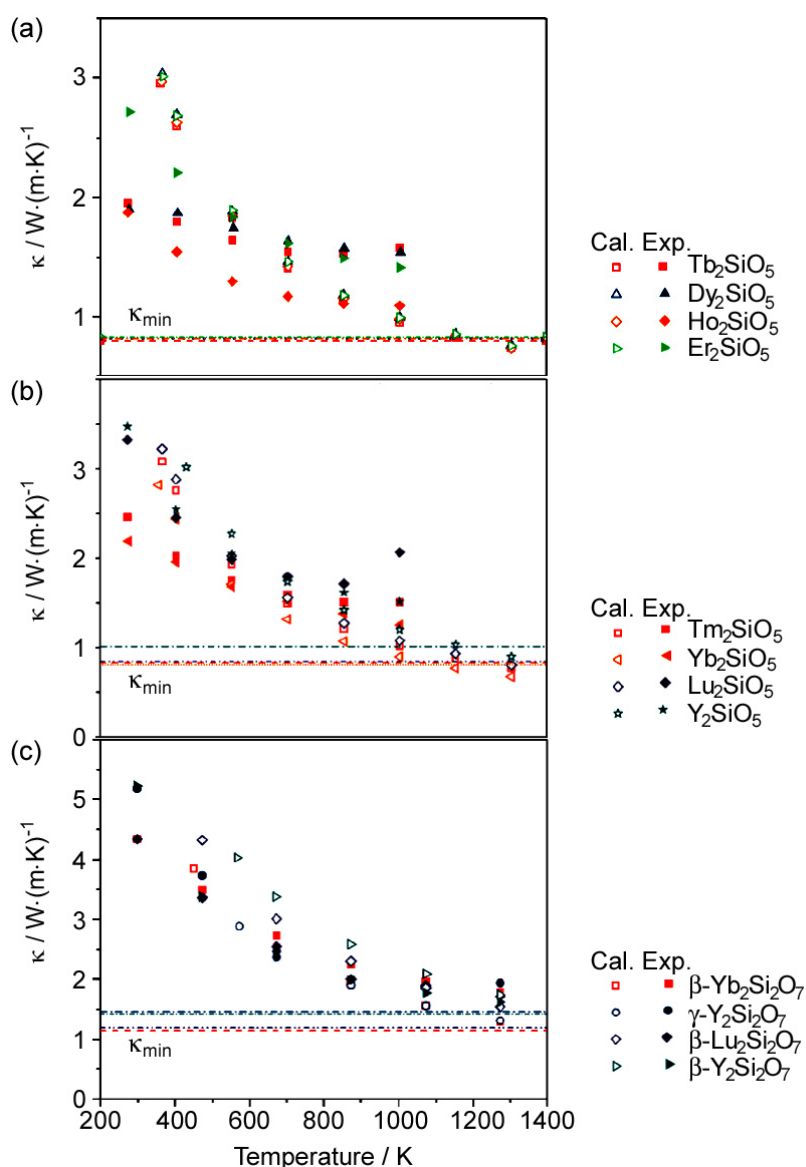


图 14 热导率理论计算值随温度的变化关系：(a)  $RE_2SiO_5$  (RE = Tb, Dy, Ho, Er); (b)  $RE_2Si_2O_5$  (RE = Tm, Yb, Lu, Y); (c)  $\gamma\text{-}Y_2Si_2O_7$ ,  $\beta\text{-}Y_2Si_2O_7$ ,  $\beta\text{-}Yb_2Si_2O_7$ ,  $\beta\text{-}Lu_2Si_2O_7$  [103,104]

Figure 14 Calculated temperature dependent thermal conductivities of (a)  $RE_2SiO_5$  (RE = Tb, Dy, Ho and Er), (b)  $RE_2Si_2O_5$  (RE = Tm, Yb, Lu and Y), (c)  $\gamma\text{-}Y_2Si_2O_7$ ,  $\beta\text{-}Y_2Si_2O_7$ ,  $\beta\text{-}Yb_2Si_2O_7$  and  $\beta\text{-}Lu_2Si_2O_7$  [103,104]

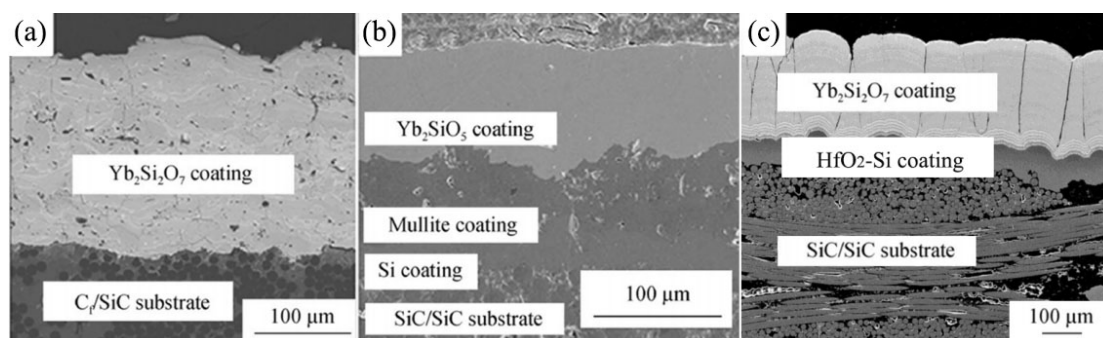
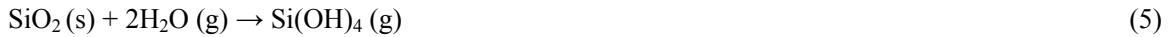


图 15 Yb-硅酸盐 SEM 截面图：(a) APS 涂层；(b) PS-PVD 涂层；(c) EB-PVD 涂层 [110,111,113]

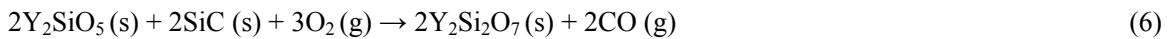
Figure 15 SEM images of ytterbium silicate EBCs fabricated by (a) APS, (b) PS-PVD and (c) EB-PVD [110,111,113]

T/EBCs 的使用寿命是衡量其服役表现的重要指标。涂层性能会受到制备工艺的影响, 不同的工艺参数能在很大程度上影响材料的化学组分和微观结构。因此, 优化改进制备方法从而提升涂层高温下抗氧化、抗水蒸气腐蚀和抗熔融盐类腐蚀能力非常必要。图 15 所示为大气等离子喷涂<sup>[109,110]</sup>和电子束物理气相沉积<sup>[111]</sup>等方法制备的 Yb-硅酸盐涂层形貌<sup>[110,111,113]</sup>。大气等离子喷涂方法所制备涂层的孔隙结构会使得腐蚀介质更容易渗透, 从而导致涂层、SiC 陶瓷基体退化<sup>[18,110,114]</sup>。针对这一情况, 目前研究致力于使用新的技术提升所得涂层的致密度。Zhang 等人<sup>[113]</sup>基于等离子喷涂发展而来的等离子喷涂物理气相沉积 (PS-PVD) 工艺通过更高的等离子火焰功率使原料成为更小的颗粒从而形成更为致密、无裂缝的涂层, 提升了涂层的腐蚀抗性。Zimmermann 等人<sup>[115]</sup>采用等离子体激发、电离或解离原料反应气体中的颗粒发展了 EB-PVD 方法, 得到化学稳定且更为致密的涂层。

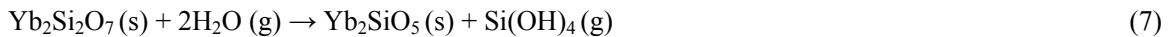
在高温干燥环境下, SiC 陶瓷复合材料表面会形成致密 SiO<sub>2</sub> 保护层以保护材料不会进一步氧化。但在发动机工作环境中, 燃料燃烧产生水蒸汽, 高温下水蒸汽与 SiO<sub>2</sub> 反应生成氢氧化硅, 其反应化学方程式如下:



Si(OH)<sub>4</sub> 的气化会导致硅基陶瓷表面始终暴露于高温氧化环境之中, 这个过程使材料的尺寸逐渐减小。所以, 不论使用上述哪种制备工艺, T/EBCs 的主要任务始终是预防和阻止水蒸汽的渗透。Linsey 和 Eaton<sup>[116]</sup>研究了在 1473 K 下 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 涂层在水蒸汽环境 (90% H<sub>2</sub>O + 10% O<sub>2</sub>) 中的腐蚀行为, 发现 500 h 后涂层没有明显增重。然而 Lee 等人<sup>[90]</sup>则发现 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 在 1773 K、50% H<sub>2</sub>O + 50% O<sub>2</sub> 环境下暴露 100 h 后出现了  $3 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \sim 6 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  的增重现象。针对在 50% H<sub>2</sub>O + 50% O<sub>2</sub> 水汽环境中于 1673 K 下暴露 400 h 的实验结果, Liu 等人<sup>[117]</sup>认为增重现象是由于 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 与 O<sub>2</sub> 发生反应并且形成 Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 导致, 其反应方程式为:



Ueno 等人<sup>[118]</sup>发现在 30% H<sub>2</sub>O + 70% O<sub>2</sub> 的水汽环境中 1773 K 保温 500 h 条件下, Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 分解为 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>。其反应方程为:



他们还发现 Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 在 1773 K 腐蚀 100 h 的条件下, 早期会先转变为单硅酸盐 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, 随后 Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 会与水蒸气发生反应再次形成 Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[119]</sup>。Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 与水蒸气反应方程为:



在这个反应过程中, 由 Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 降解导致的体积变化被认为是涂层内部产生裂纹的主要原因。

除了水蒸气腐蚀以外, CMAS 腐蚀对于稀土硅酸盐热障、环障涂层也是一个重要挑战<sup>[120,121]</sup>。由于 CMAS 腐蚀相关的行为 (例如反应、扩散、熔体粘度等) 会在 1773 K 时被激活, 所以当发动机工作温度超过该温度时, CMAS 的腐蚀行为相较于低温度时更加剧烈<sup>[120]</sup>。因此热障、环障涂层倾向于选择与 CMAS 反应活性更低材料以减小 CMAS 腐蚀伤害。总的来说, 当 RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (RE = Yb, Lu, Y, La, Eu, Gd, Sc) 暴露于 CMAS 中时, CMAS 中的硅首先与其反应并将 RE<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 转化为 RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 这个过程会产生相变体积差并且导致涂层开裂。然而对于稀土双硅酸盐 RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 由于其中的硅是饱和的, 所以不会发生反应导致相变。从这个角度来说, 稀土双硅酸盐相对于单硅酸盐具有更好的 CMAS 腐蚀抗性<sup>[1,122]</sup>。

在 1673 K 下, 若将水汽环境引入 CMAS 腐蚀测试, CMAS 会与 RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 反应并且在界面处形成反应区 (如图 16 所示)。对于 Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Eu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CMAS 会溶

解已经被腐蚀的反应区,并且随着时间推移将其与  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  涂层分离<sup>[123]</sup>。对于  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , 反应区并不会溶于 CMAS 而能够阻挡 CMAS 的进一步渗透,从而起到保护涂层的作用。进一步的研究表明,对于  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  这两种材料,CMAS 熔融物会缓慢渗透进入其反应区的产物晶界间隙<sup>[124]</sup>。这个现象使得这两种材料会受到不同的损伤,这是由于 CMAS 熔融物缓慢渗透进入晶界间隙之后,会使该区域随深度梯度逐步膨胀,并最终导致渗透区出现如图 17 所示的“水泡”状的大片开裂。基于上述机理, Turcer 等人<sup>[124]</sup>认为将少量 CMAS 颗粒分散于  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  涂层缝隙之中,能够延缓 CMAS 的快速渗透。

## 5 结论与展望

在过去的几十年中,热障/环境障涂层在发动机/燃气轮机热端部件的热防护方面起到了重要作用,YSZ 已在工程和工业中广泛使用。但随着新型高推重比发动机和大型燃气轮机的设计使用温度逐代提高,涂层材料面临相稳定性、低热导率、力学性能、抗烧结性能、耐腐蚀和抗

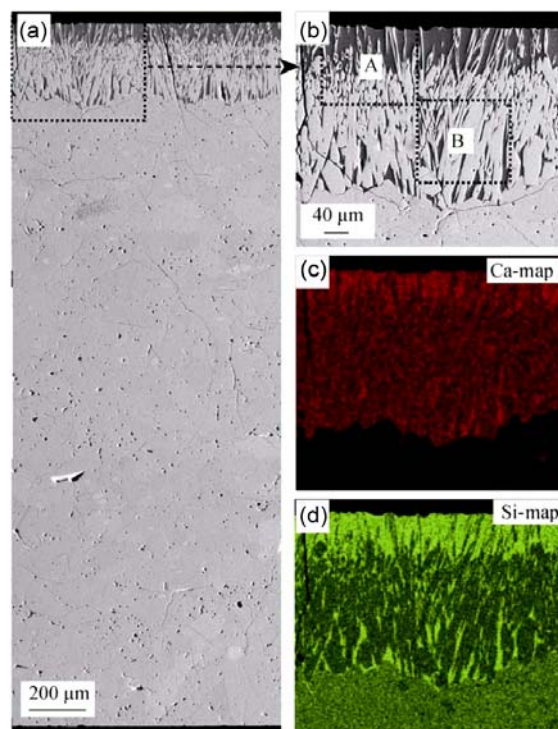


图 16 (a) 低倍率和 (b) 高倍率下  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  腐蚀截面形貌 (1773 K, 24 h) 以及 (c) Ca 元素和 (d) Si 元素分布图<sup>[123]</sup>

Figure 16 (a) Low and (b) high-magnified cross-sectional SEM images of CMAS-interacted  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ceramic (1773 K, 24 h), corresponding EDS elemental maps, (c) Ca (square area in (a)) and (d) Si (square area in (a))<sup>[123]</sup>

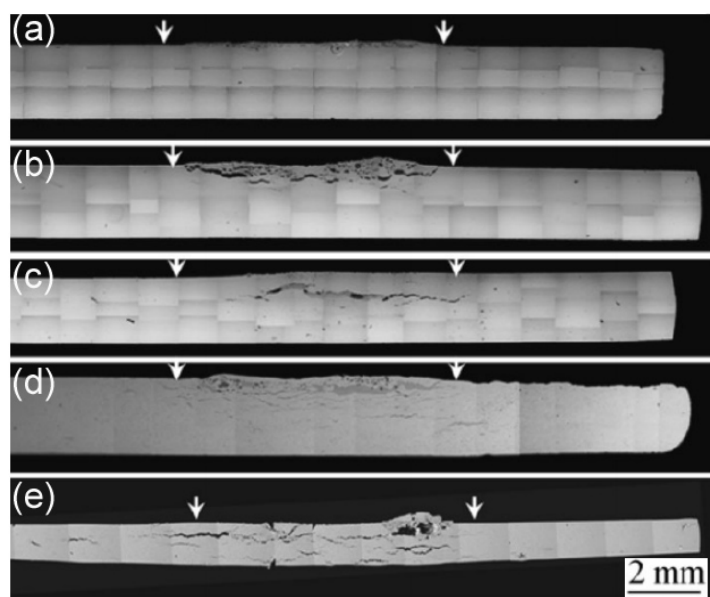


图 17  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  与 CMAS 反应的截面形貌图 (光学显微镜): (a) 1h; (b) 3 h; (c) 12 h; (d) 24 h; (e) 24h (水泡裂纹的灰度图)<sup>[124]</sup>

Figure 17 Cross-sectional optical micrographs of  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ceramics interacted with CMAS at 1773 K for (a) 1h, (b) 3 h, (c) 12h, (d) 24h and (e) 24 h (gray contrast in ‘blister’ cracks)<sup>[124]</sup>



氧化等多方面更为严苛的挑战。为了满足这些要求, 已经进行了大量的理论模拟和实验探索, 包括本文综述的钙钛矿氧化物、烧绿石氧化物和稀土硅酸盐等材料的力学/热学性能、热循环稳定性和耐腐蚀性能等。但直到现在, 热障/环境障涂层的开发和工程化应用仍然面临诸多困难和挑战。

在模拟研究方面, 近几十年的研究多侧重于力/热学性能的预测和机理解释, 且具有一定的可靠性, 并成功发现了许多潜在的新型 TBC 材料; 未来, 模拟研究需要更多的综合考虑力/热性能、热膨胀系数和结构/界面稳定性, 进行多尺度仿真的集成模拟。在实验探索方面, 开发新的制备方法以提高涂层质量始终是热障/环境障涂层发展的重要方向; 同时, 晶粒定向生长减小热导率和成分设计提高腐蚀抗性等基础研究所获得的新成果也依赖新的制备方法和技术以实现工程应用。此外, 还需要开发针对涂层的可行性评价和表征技术, 以有效模拟真实高温服役环境下的力学和热学性能。最后, 目前服役过程中涂层的腐蚀和退化机制仍有许多问题不清楚, 特别是对于在热/化学作用下涂层的微结构变化, 需要在模拟研究上更多的侧重于高温结构演化和腐蚀机理的研究, 结合实验予以验证并找出行之有效的改善方案。

## 参考文献

- [1] PADTURE NP. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion [J]. *Nature Materials*, 2016, 15: 804–809.
- [2] PADTURE NP, GELL M, JORDAN EH. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. *Science*, 2002, 296: 280–284.
- [3] VASSEN R, JARLIGO MO, STEINKE T, et al. Overview on advanced thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coating Technology*, 2010, 205: 938–942.
- [4] PEREPEZKO JH. The hotter the engine, the better [J]. *Science*, 2009, 326: 1068–1069.
- [5] GUPTA M, CURRY N, NYLEN P, et al. Design of next generation thermal barrier coatings- experiments and modelling [J]. *Surface Coating Technology*, 2013, 220: 20–26.
- [6] VASSEN R, CAO X, TOETZ F, et al. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83: 2023–2028.
- [7] WANG L, ELDRIDGE JI, GUO SM. Comparison of different models for the determination of the absorption and scattering coefficients of thermal barrier coatings [J]. *Acta Materialia*, 2014, 64: 402–410.
- [8] WILLIAMS JC, STARKE EA. Progress in structural materials for aerospace systems [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 5775–5799.
- [9] KASPAR J, AMBROZ O. Plasma spray coatings as thermal barriers based on zirconium oxide with yttrium oxide [C] // ESCHNAUER H, HUBER P, NICOLL AR, et al. *Proceeding of The 1st Plasma-Technik-Symposium*, Vol. 2. Switzerland: Plasma-Technik AG, 1988, 155–166.
- [10] SLIFKA AJ, FILLA BJ, PHELPS JM, et al. Thermal conductivity of a zirconia thermal barrier coating [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1998, 7: 43–46.
- [11] BABIAK Z, BACH FW, BERTAMINI L, et al. Innovative plasma sprayed 7% YSZ-thermal barrier coatings for gas turbines [J]. *ASM International*, 1998, 1611–1618.
- [12] VASSEN R, TIETZ F, KERKHOFF G, et al. New materials for advanced thermal barrier coatings [C] // LECOMTE-BECKERS J, SCHUBERT F, ENNIS PJ. *Proceedings of the 6th Liège Conference on Materials for Advanced Power Engineering*, III, Germany, Julich, 1998: 1627–1635.
- [13] VASSEN R, KERKHOFF G, STOEVEER D. Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 303: 100–109.
- [14] ASADIKIYA M, FOROUGH P, ZHONG Y. Re-evaluation of the thermodynamic equilibria on the zirconia-rich side of the  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$  system [J]. *Calphad*, 2018, 61: 264–274.
- [15] SCHULZ U, SARUHAN B, FRITSCHER K. Review on advanced EB-PVD ceramic topcoats for TBC applications [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, 1: 302–315.

- [16] MOHAN P, YUAN B, PATTERSON T, et al. Degradation of yttrium stabilized zirconia thermal barrier coatings by molten CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) deposits [J]. *Materials Science Forum*, 2008, 207: 595–598.
- [17] MAHADE S, CURRY N, BJORKLUND S, et al. Functional performance of  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  multi-layered thermal barrier coatings deposited by suspension plasma spray [J]. *Surface & Coating Technology*, 2017, 318: 208–216.
- [18] GOTO T. A review: Structural oxide coatings by laser chemical vapor deposition [J]. *Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition*, 2016, 31: 1–5.
- [19] HOSPACE A, MAUER G, VASSEN R, et al. Columnar-structured thermal barrier coatings (TBCs) by thin film low-pressure plasma spraying (LPPS-TF) [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20: 116–120.
- [20] WANG C, WANG Y, FAN S, et al. Optimized functionally graded  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$  thermal barrier coatings fabricated by suspension plasma spraying [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649: 1182–1190.
- [21] JIN L, YU QH, RAUF A, et al. Elastic, electronic and thermal properties of YSZ from first principles [J]. *Solid State Sciences*, 2012, 14: 106–110.
- [22] CLEAKE DR. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coating Technology*, 2003, 163: 67–74.
- [23] CAHILL DG, WATSON SK, POHL RO. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals [J]. *Physics Review B*, 1992, 46: 6131–6140.
- [24] FENG J, REN X, WANG X, et al. Thermal conductivity of ytterbium-stabilized zirconia [J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66: 41–44.
- [25] BOROM MP, JOHNSON CA, PELUSO LA. Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Surface & Coating Technology*, 1996, 86: 116–126.
- [26] CHEN Z, WU NQ, SINGH J, et al. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  overlay on hot-corrosion behavior of yttria-stabilized zirconia coating in molten sulfate-vanadate salt [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 443: 46–52.
- [27] ZHANG XF, ZHOU KS, XU W, et al. In situ synthesis of  $\alpha$ -alumina layer on thermal barrier coating for protection against CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) corrosion [J]. *Surface & Coating Technology*, 2015, 261: 54–59.
- [28] XU J, CHEN HF, YANG G, et al. Elements diffusion and phase transitions in Yb/Y co-doped zirconia ceramic under molten-salt corrosive environment [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2016, 30: 627–633.
- [29] THORNMTOM J, MAJUMDAR A. Ceria precipitation and phase stability in zirconia based thermal barrier coatings [R]. *The 14th International Thermal Spray Conference*, Japan, Kobe, 1995.
- [30] CAO XQ, VASSEN R, STOEVEER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: 1–10.
- [31] RAHAMAN MN, GRAOO JR, DUTTON RE, et al. Phase stability, sintering, and thermal conductivity of plasma-sprayed  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  compositions for potential thermal barrier coating applications [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 1615–1621.
- [32] PAN W, PHILLPOT SR, WAN CL, et al. Low thermal conductivity oxides [J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37: 917–922.
- [33] LIU B, LIU Y, ZHU C, et al. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35: 833–851.
- [34] LIU Y, LIU B, XIANG H, et al. Theoretical investigation of anisotropic mechanical and thermal properties of  $\text{ABO}_3$  (A = Sr, Ba; B = Ti, Zr, Hf) perovskites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101: 3527–3540.
- [35] MURTI PS, KRISHNAIAH MV. Investigation of the thermal conductivity of calcium cerate and calcium zirconate [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1992, 31: 347–350.

- [36] MA W, MACK DE, VASSEN R, et al. Perovskite-type strontium zirconate as a new material for thermal barrier coatings [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91: 2630–2635.
- [37] LIGNY PD, RICHET P. High-temperature heat capacity and thermal expansion of  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{SrZrO}_3$  perovskites [J]. *Physics Review B*, 1996, 53: 3013–3022.
- [38] LIU Y, ZHANG W, WANG B, et al. Theoretical and experimental investigations on high temperature mechanical and thermal properties of  $\text{BaZrO}_3$  [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 16475–16482.
- [39] YANG L, LIU Y, ZHANG W, et al. High-temperature mechanical and thermal properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_3$  solid solutions [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103: 1992–2000.
- [40] ZHANG W, ZHAO J, WANG P. High temperature mechanical and thermal properties of  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{ZrO}_3$  solid solutions [J]. *Ceramics International*, 2002: doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.032>.
- [41] MCKNIGHT REA, HOWARD CJ, CAROENTER MA. Elastic anomalies associated with transformation sequences in perovskites: I, Strontium zirconate,  $\text{SrZrO}_3$  [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2009, 21: No. 015901.
- [42] SANCHEZ-GONZALEZ E, MELENDEZ-MARTINEZ JJ, PAJARES A, et al. Application of Hertzian tests to measure stress-strain characteristics of ceramics at elevated temperatures [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90: 149–153.
- [43] LIU Y, COOPER VR, WANG B, et al. Discovery of  $\text{ABO}_3$  perovskites as thermal barrier coatings through high-throughput first principles calculations [J]. *Materials Research Letters*, 2019, 7: 145–151.
- [44] SCHELLING PK, PHILLPOT SR, GRIMES RW. Optimum pyrochlore compositions for low thermal conductivity [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2004, 84: 127–37.
- [45] LIU B, WANG JY, ZHOU YC, et al. Theoretical elastic stiffness, structural stability and thermal conductivity of  $\text{La}_2\text{T}_2\text{O}_7$  (T = Ge, Ti, Sn, Zr, Hf) pyrochlore [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58: 4369–4377.
- [46] SUBRAMANIAN MA, ARAVAMUDAN G, SUBBA RAO GV. Oxide pyrochlores: a review [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 1983, 15: 55–143.
- [47] YANG L, ZHU C, SHENG Y, et al. Investigation of mechanical and thermal properties of rare earth pyrochlore oxides by first-principles calculations [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102: 2830–2840.
- [48] FENG J, XIAO B, ZHOU R, et al. Thermal conductivity of rare earth zirconate pyrochlore from first principles [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 68: 727–730.
- [49] YANG J, SHAHID M, ZHAO M, et al. Physical properties of  $\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (B = Zr, Sn, Hf and Ge) pyrochlore: first-principles calculations [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 663: 834–841.
- [50] PAUL RS, MIDGLEY A, MUSAEV O, et al. High-pressure synchrotron X-ray diffraction study of the pyrochlores:  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [J]. *High Pressure Research*, 2011, 31: 219–227.
- [51] WU J, WEI X, PADTURE NP, et al. Low thermal conductivity rare-earth zirconates for potential thermal barrier coating applications [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85: 3031–3035.
- [52] VAN DIJK MP, VRIES KJD, BURGGRAAF AJ. Oxygen ion and mixed conductivity in compounds with the fluorite and pyrochlore structure [J]. *Solid State Ionics*, 1983,9–10: 913–919.
- [53] SHIMAMURA K, ARIMA T, IDEMITSU K, et al. Thermophysical properties of rare-earth-stabilized zirconia and zirconate pyrochlores as surrogates for actinide-doped zirconia [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2007, 28: 1074–1084.
- [54] JIANG Y, SMITH JR, ODETTE GR. Prediction of structural, electronic and elastic properties of  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58: 1536–1543.
- [55] FENG J, XIAO B, WAN CL, et al. Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) pyrochlore [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59: 1742–1760.
- [56] QU Z, WANG C, Pan W. Thermophysical properties of rare-earth stannates: effect of pyrochlore structure [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 2939–2949.
- [57] LAN G, OUYANG B, SONG J. The role of low-lying optical phonons in lattice thermal conductance of rare-earth pyrochlores: a first-principle study [J]. *Acta Materialia*, 2015, 91: 304–317.
- [58] LIU CG, CHEN LJ, YANG DY, et al. The “bimodal effect” of the bulk modulus of rare-earth titanate

- pyrochlore [J]. Computational Materials Science, 2016, 114: 233–235.
- [59] CHERNYSHEV VA, PRITROV VP, NIKIFOROV AE, et al. Elastic properties of rare earth pyrochlores  $R_2Ti_2O_7$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ): Ab initio calculations [J]. Optical Materials, 2017, 72: 565–570.
- [60] ZHANG S, ZHANG HB, ZHAO FA, et al. Impact of isovalent and aliovalent substitution on the mechanical and thermal properties of  $Gd_2Zr_2O_7$  [J]. Scientific Reports, 2017, 7: No. 6399.
- [61] AKBUDAK S, KUSHWAHA AK. Vibrational and elastic properties of  $Ln_2Sn_2O_7$  ( $Ln = La, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, or Lu$ ) [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, 115: 1–5.
- [62] CAO X, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum–cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature applications [J]. Advanced Materials, 2003, 15: 1438–1442.
- [63] DAI H, ZHONG X, LI J, et al. Neodymium–cerium oxide as new thermal barrier coating material [J]. Surface & Coating Technology, 2006, 201: 2527–2533.
- [64] ZHANG HS, LIAO SR, YUAN W, et al. Preparation and thermal conductivity of  $Y_2Ce_2O_7$  ceramic material [J]. Advanced Materials Research, 2011, 266: 59–62.
- [65] CAO XQ, 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: 247–251.
- [66] JIN L, LI PZ, JIANGCZ, et al. Effect of Sc, Y, Yb, Hf, Ce on mechanical and thermal properties of  $La_2Zr_2O_7$ : first-principles calculations [J]. Advanced Materials Research, 2015, 1120–1121: 85–93.
- [67] LIU Z, OUYANG J, ZHOU Y. Structural evolution and thermophysical properties of  $(Sm_xGd_{1-x})_2Zr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472: 319–324.
- [68] WAN C, QU Z, DU A, 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: 592–596.
- [69] WANG X., GUO L, ZHANG H, et al. Structural evolution and thermal conductivities of  $(Gd_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$ ) ceramics for thermal barrier coatings [J]. Ceramics International, 2015, 41: 12621–12625.
- [70] ZHANG Y, XIE M, ZHOU F, et al. Influence of Er substitution for La on the thermal conductivity of  $(La_{1-x}Er_x)_2Zr_2O_7$  pyrochlores [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 64: 175–181.
- [71] MENG Z, PAN W, WAN C, et al. Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: a review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 37: 1–13.
- [72] WAN CL, 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]. Physics Review B, 2006, 74: No. 144109.
- [73] LIU ZG, OUYANG JH, ZHOU Y. Preparation and thermophysical properties of  $(Nd_xGd_{1-x})_2Zr_2O_7$  ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43: 3596–3603.
- [74] CHEN H, GAO Y, TAO S, et al. Thermophysical properties of lanthanum zirconate coating prepared by plasma spraying and the influence of post-annealing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486: 391–399.
- [75] SARUHAN B, FRANCOIS P, FRITSCHER K, et al. EB-PVD processing of pyrochlore-structured  $La_2Zr_2O_7$ -based TBCs [J]. Surface & Coating Technology, 2004, 182: 175–183.
- [76] KIMURA T, GOTO T. Rapid synthesis of yttria-stabilized zirconia films by laser chemical vapor deposition [J]. Materials Transactions, 2003, 44: 421–424.
- [77] YANG G, WANG D, ZHANG C, et al. Fabrication of gadolinium zirconate films by laser CVD [J]. Ceramics International, 2019, 45: 4926–4933.
- [78] YANG G, MAO X, WANG D, et al. Fabrication of columnar structured lanthanum zirconate films by laser CVD [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 100: 4232–4239.
- [79] ZHU C, LIU Y, WANG D, et al. Improved resistance of lanthanum zirconate coatings to calcium-magnesium-alumina-silicate corrosion through composition tailoring [J]. Ceramics International, 2018, 44: 13908–13915.
- [80] ZHU C, YANG L, ZHANG C, et al. Influence of composition on molten sulfate-vanadate salt corrosion resistance of lanthanum zirconate coatings [J]. Ceramics International, 2018, 14: 22911–22918.

- [81] LASHMI P, ANANTHAPADMANABHAN P, CHAKRAVARTHY Y, et al. Hot corrosion studies on plasma sprayed bi-layered YSZ/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thermal barrier coating fabricated from synthesized powders [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 711: 355–364.
- [82] SAREMI M, WANG L, GUO S, et al. An investigation on hot corrosion resistance of plasma sprayed YSZ-ceria TBC in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 1050°C [J]. *Supplemental Proceedings: Materials Processing and Energy Materials*, 2011, 1: 429–437.
- [83] ZHOU X, HE L, CAO X, et al. La<sub>2</sub>(Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thermal barrier coatings prepared by electron beam-physical vapor deposition that are resistant to high temperature attack by molten silicate [J]. *Corrosion Science*, 2017, 115: 143–151.
- [84] YIN Y, MA W, JIN X, et al. Hot corrosion behavior of the La<sub>2</sub>(Zr<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic in molten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> salt mixture [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 689: 123–129.
- [85] MERVER C, FAULHAVER S, EVANS AG, et al. A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium magnesium alumino-silicate (CMAS) infiltration [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 1029–1039.
- [86] OGAWA T, OTANI N, YOKOI T, et al. Density functional study of the phase stability and Raman spectra of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under pressure [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20: 16518–16527.
- [87] OPILA EJ. Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86: 1238–1248.
- [88] PARK DJ, JUNG YI, KIM HG, et al. Oxidation behavior of silicon carbide at 1200°C in both air and water-vapor-rich environments [J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 416–422.
- [89] MORE KL, TORTORELLI PF, FERBER MK, et al. Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water-vapor pressures [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83: 211–213.
- [90] LEE KN, FOX DS, BANSAL NP. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 1705–1715.
- [91] MAIER N, NICKEL KG, RIXECKER G. High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates (Y, Yb, Lu)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in the presence of Al(OH)<sub>3</sub> impurities [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 2705–2713.
- [92] BAKAN E, MARCANO D, ZHOU D, et al. Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> environmental barrier coatings deposited by various thermal spray techniques: a preliminary comparative study [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26: 1011–1024.
- [93] EATON HE, LINSEY GD, MORE KL, et al. EBC protection of SiC/SiC composites in the gas turbine combustion environment: continuing evaluation and refurbishment considerations [R]. *ASME Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*, Germany, Munich, 2000.
- [94] WANG J, ZHOU Y, LIN Z, et al. Theoretical elastic stiffness of quaternary crystal Y<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>6</sub>O by first-principles investigation [J]. *Physics Review B*, 2008, 77: No. 104117.
- [95] SUN Z, LI M, ZHOU Y. Kinetics and mechanism of hot corrosion of  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in thin-film Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molten salt [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91: 2236–2242.
- [96] SUN Z, LI M, ZHOU Y. Recent progress on synthesis, multi-scale structure, and properties of Y-Si-O oxides [J]. *International Materials Reviews*, 2014, 59: 357–383.
- [97] SUN Z, LI M, ZHOU Y. Thermal properties of single-phase Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29: 551–557.
- [98] SUN Z, ZHOU Y, WANG J, et al. Thermal properties and thermal shock resistance of  $\gamma$  Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91: 2623–2629.
- [99] SUN Z, WANG J, LI M, et al. Mechanical properties and damage tolerance of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28: 2895–2901.
- [100] SUN Z, ZHOU Y, WANG J, et al.  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, a machinable silicate ceramic: mechanical properties and machinability [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90: 2535–2541.

- [101] SUN Z, WU L, LI M, et al. Tribological properties of  $\gamma$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ceramic against AISI 52100 steel and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic counterparts [J]. *Wear*, 2009, 266: 960–967.
- [102] SUN Z, WU L, LI M, et al. Preparation of  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{ZrO}_2$  composites and their composition - mechanical properties - tribology relationships [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96: 3228–3238.
- [103] KARDASHEV BK, NEFAGIN AS, ERMOLAEV GN, et al. Internal friction and brittle-ductile transition in structural materials [J]. *Technical Physics Letters*, 2006, 32: 799–801.
- [104] TIAN Z, ZHENG L, WANG J, et al. Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  (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: 189–202.
- [105] SCHALLER R. Mechanical spectroscopy of the high-temperature brittle-to-ductile transition in ceramics and cermets [J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2000, 310: 7–15.
- [106] 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: 中国科学院大学博士学位论文, 2016.
- [107] TIAN Z, ZHANG L, WANG J, et al. Damage tolerance and extensive plastic deformation of  $\beta$ - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  from room to high temperatures [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98: 2843–2851.
- [108] TIAN Z, ZHENG L, LI Z, et al. Exploration of the low thermal conductivities of  $\gamma$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\beta$ - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , and  $\beta$ - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  as novel environmental barrier coating candidates [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36: 2813–2823.
- [109] RAMASAMY S, TEWARI SN, LEE KN, et al. Environmental durability of slurry based mullite gadolinium silicate EBCs on silicon carbide [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31: 1123–1130.
- [110] RICHARDS BT, WADLEY HNG. Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34: 3069–3083.
- [111] 贺世美, 熊翔, 何利民. 新型  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  环境障涂层 1400°C 高温氧化行为[J]. *材料工程*, 2015, 43 (4): 37–41.
- [112] GAO L, GUO H, WEI L, et al. Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 8305–8311.
- [113] ZHANG X, ZHOU K, LIU M, et al. CMAS corrosion and thermal cycle of Al-modified PS-PVD environmental barrier coating [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 15959–15964.
- [114] CHEN HF, KLEMM H. Environmental barrier coatings for silicon nitride [J]. *Key Engineering Materials*, 2011, 484: 139–144.
- [115] ZIMMERMANN B, MATTAUSCH G, SCHEFFEL B, et al. The potential of plasma activation for EB-PVD of EBC systems on CMC components [R]. *The 8th International Symposium on Advanced Ceramic Matrix Composites*, USA, Santa Fe, 2017.
- [116] EATON HE, LINSEY GD. Accelerated oxidation of SiC CMCs by water vapor and protection via environmental barrier coating approach [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22: 2741–2747.
- [117] LIU J, ZHANG L, HU F, et al. Polymer-derived yttrium silicate coatings on 2D C/SiC composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33: 433–439.
- [118] UENO S, OHJI T, LIN HT. Recession behavior of  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  phase under high speed steam jet at high temperatures [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 178–182.
- [119] UENO S, JAYASEELAN DD, OHJI T. Development of oxide-based EBC for silicon nitride [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, 1: 362–373.
- [120] LIU J, ZHANG L, LIU Q, et al. Structure design and fabrication of environmental barrier coatings for crack resistance [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34: 2005–2012.
- [121] ESCUDERO A, ALBA MD, BECERRO AI. Polymorphism in the  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$   $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  system [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180: 1436–1445.
- [122] POERSCHKE DL, JACKSON RW, LEVI CG. Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas

turbines: progress toward models and materials solutions [J]. Annual Review of Materials Research, 2017, 47: 297–330.

[123]TURCER LR, KRAUSE AR, GARCES HF, et al. Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia magnesia aluminosilicate (CMAS) glass: I,  $YAlO_3$  and  $\gamma-Y_2Si_2O_7$  [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 3905–3913.

[124]TURCER LR, KRAUSE AR, GARCES HF, et al. Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia magnesia aluminosilicate (CMAS) glass: II,  $\beta-Yb_2Si_2O_7$  and  $\beta-Sc_2Si_2O_7$  [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 3914–3924.

※ ※



赵娟利, 2016 年毕业于  
阜阳师范学院, 2019 年在江  
西科技学院获得硕士学位,  
2019 年起攻读上海大学博士  
学位。主要从事三元氧化物力  
/热学性能及表界面的相关研  
究, 已发表学术论文 4 篇, 获  
2019 年江西科技师范学院优

秀毕业生。



刘斌, 教授、博士生导师。  
2004 年毕业于山东大学,  
2010 年在中科院金属所获得  
博士学位, 上海高校特聘教授  
(东方学者), 中国硅酸盐学会  
特种陶瓷分会理事。主要从事  
低热导率复杂氧化物原子/电  
子尺度材料设计, 主持和参与

国家自然科学基金等项目 10 项, 已发表 SCI 论文  
90 余篇, SCI 引用 1000 余次, 授权或者申请发明  
专利 6 项。