

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190530002

YSZ/Sm₂Zr₂O₇ 复合粉体制备及性能

陈东¹, 柳彦博¹, 王全胜¹, 宁先进¹, 栾兴涛²

(1. 北京理工大学 冲击环境材料技术国家级重点实验室, 北京 100081; 2. 中国兵器工业标准化研究所, 北京 100089)

摘要: 采用球磨造粒法制备 Sm₂Zr₂O₇(SZO) 和 Y₂O₃ 部分稳定 ZrO₂(YSZ) 复合粉体, 对造粒团聚体的尺寸、形貌及相结构进行了表征。并采用大气等离子制备 SZO/YSZ 复合涂层, 研究等离子喷涂过程对复合粉体相结构和相稳定性的影响。用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析了 YSZ/SZO 复合粉体和涂层的微观组织和相结构, 并利用差示扫描量热法 (DSC) 研究复合粉体稳定性。结果表明: SZO 和 YSZ 复合团聚粉体表面光滑致密, 室温呈混合相结构。在室温~1200 °C 范围内无相变发生, 说明 YSZ/SZO 粉末在该范围内较为稳定。等离子喷涂 YSZ/SZO 涂层呈典型层状组织结构, 涂层成分和组织分布较为均匀, 与单一 SZO 涂层相比, 复合陶瓷涂层结合强度得到了提高。但等离子喷涂过程中 SZO 与 YSZ 发生离子扩散, 粉体稳定性下降, SZO 发生有序-无序转变, 涂层呈现单一萤石结构。

关键词: 热障涂层; 锆酸钐; 复合粉体; 等离子喷涂; 微观组织; 相稳定性

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)06-0037-08

Preparation and Properties of YSZ/Sm₂Zr₂O₇ Composite Powders

CHEN Dong¹, LIU Yanbo¹, WANG Quansheng¹, NING Xianjin¹, LUAN Xingtao²

(1. National Key Laboratory of Science and Technology on Materials Under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Institute of Standardization, China Ordnance Industry, Beijing 100089, China)

Abstract: Sm₂Zr₂O₇ (SZO) and Y₂O₃ partially stabilized ZrO₂ (YSZ) composite powders were prepared by agglomeration granulation after ball milling. The size, morphology and phase structure of granulated aggregates were characterized. The SZO/YSZ composite coating was prepared by atmospheric plasma. The effects of heat treatment and plasma spraying on the phase structure of composite powders and its phase stability were studied. The microstructures and phase structures of YSZ/SZO composite powders and coatings were studied by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The stability of YSZ/SZO composite powders was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The results indicate that spherical agglomerated SZO and YSZ composite powders are relatively smooth and the structure is compact with a mixed phase structure at room temperature. No phase transformation occurring in the range of room temperature to 1200 °C reveals that the YSZ/SZO powders have suitability in the service temperature. The YSZ/SZO coating has a typical layered structure, and the composition and structure distribution of the coating are relatively uniform. Compared with the single SZO coating, the bonding strength of the YSZ/SZO coating is significantly improved. During plasma spraying, the stability of the powder decreases due to ions diffuse. The ordered phase in SZO transformed to disordered phase and the composite coating only presents a single fluorite structure.

Keywords: thermal barrier coating; Sm₂Zr₂O₇; composite powder; plasma spray; microstructure; phase stability

收稿日期: 2019-05-30; 修回日期: 2019-10-28

通信作者: 宁先进 (1974—), 男 (汉), 讲师, 博士; 研究方向: 表面技术; E-mail: nxj@bit.edu.cn

基金项目: 北京市自然科学基金 (2131006)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Beijing (2131006)

引用格式: 陈东, 柳彦博, 王全胜, 等. YSZ/Sm₂Zr₂O₇ 复合粉体制备及性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 37-44.

CHEN D, LIU Y B, WANG Q S, et al. Preparation and properties of YSZ/Sm₂Zr₂O₇ composite powders[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 37-44.

0 引言

随着燃气轮机和现代航空发动机的不断发展,其燃烧室温度不断提高,对高温合金部件的热防护提出了更高要求^[1-3]。热障涂层可以有效的降低涡轮叶片等高温合金部件表面的温度,从而延长其使用寿命,是提高热端部件使用温度和工作效率最有效的手段之一^[4]。目前应用最为广泛的热障涂层陶瓷材料为 Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 (YSZ)^[5]。由于在 1200 °C 以上 YSZ 涂层将发生相变和烧结,导致体积发生变化,加剧应力集中,已经不能适应先进航空发动机热障涂层长寿命服役的要求,开发和研究新一代耐高温、低热导率的热障涂层材料具有重要价值^[6-9]。

近年来,国内外研究人员开发和研究的新型热障涂层陶瓷材料主要有:多元氧化物掺杂 ZrO_2 、 $A_2B_2O_7$ 型烧绿石或萤石化合物、磁铅石型六铝酸盐化合物、石榴石型铝酸盐化合物、钙钛矿结构化合物和钽酸盐系列陶瓷等先进热障涂层陶瓷材料^[10-16]。其中, $Sm_2Zr_2O_7$ (SZO) 陶瓷具有较低的热导率 ($1.50 W \cdot m^{-1} K^{-1}$, 700 °C) 和良好的高温稳定性 (1500 °C 以下不发生相变) 等优点,是钽酸盐系列材料中综合性能较好的材料之一^[17]。但在研究和开发过程中发现 SZO 涂层仍然存在两个主要问题:首先,与金属粘结层 ($17.5 \times 10^{-6} K^{-1}$)^[18] 相比, SZO 热膨胀系数较小 ($9.29 \times 10^{-6} K^{-1}$), 陶瓷层和粘结层热膨胀系数不匹配将使得涂层在热循环过程中在界面处积累较大的应力,易萌生裂纹;其次, SZO 热障陶瓷涂层断裂韧性低于 YSZ, 抑制裂纹萌生与扩展的能力不强,使得涂层在实际服役环境中容易发生脆性断裂,由此限制其在航空发动机上的应用^[19]。针对以上两个问题,目前主要改善方法有:掺杂其他组元提高其热膨胀系数和多层涂层结构设计以降低热膨胀不匹配程度^[20]。但 SZO 掺杂改性结果并不十分理想,无法有效解决热膨胀系数不匹配问题。双层陶瓷层热循环性能相对于单层陶瓷层涂层得到了明显改善,但由于陶瓷层间性质的差异仍较大,涂层容易在陶瓷层界面处发生失效。

通过引入成分沿涂层厚度方向变化的过渡层,可以一定程度上消除层间的异相界面,改变涂层中层间存在的明显物理、化学性能和微观

组织界面现象^[21-24]。Ramachandran 等^[25] 在 YSZ 层与稀土钽酸盐表层之间增加过渡层改善涂层性能。涂层成分的梯度化缩小了层间的成分差异和由此造成的热膨胀系数的差异,改善了钽酸镧与氧化钽陶瓷涂层间的结合强度,缓解了层间产生的热应力。王超会^[26] 通过控制悬浮液的固相组成制备了复合成分涂层。研究发现涂层的结合强度比双陶瓷层状结构和单陶瓷层状结构都要高。Chen 等^[27] 采用等离子喷涂技术制备了 YSZ/La₂Zr₂O₇ 成分变化的梯度涂层,研究表明 La₂Zr₂O₇/YSZ 涂层抗热震性能明显优于双层涂层。

同时,将两种不同的陶瓷材料掺杂在一起,制备新型复合陶瓷涂层材料,有可能结合各自的优点得到性能优异的新材料。张东博等^[28] 通过球磨煅烧在 La₂Zr₂O₇ 中掺杂高热膨胀系数和断裂韧性的 LaPO₄, 研究表明 La₂Zr₂O₇/LaPO₄ 复合陶瓷的硬度和杨氏模量均低于单一 La₂Zr₂O₇, 复合陶瓷具有良好的力学性能和热物理性能。等离子喷涂制备复合涂层方式主要有:改变送粉时粉体配比和制备复合粉体材料^[29]。前者操作简单,但由于不同粉体的流动性、密度和熔点等物理性能存在差异,送粉时不同粉体的沉积效率也存在差别,制备的涂层中成分分布与理论设计相差较大。后者采取改变粉体中材料配比的办法,改变粉体中两种材料之间的比例,制备涂层成分更为接近设计方案。Zhong 等^[30] 通过球磨混合将纳米 YSZ 加入到 Gd₂Zr₂O₇ 中得到 Gd₂Zr₂O₇-YSZ 复合粉体,与纯 Gd₂Zr₂O₇ 涂层相比,由 Gd₂Zr₂O₇-YSZ 复合粉体制备得到的复合涂层断裂韧性提高了约 60%。

但由于等离子喷涂粉体由较小的颗粒组成,表面能较高,在通过高温等离子焰流时可能发生反应。目前对梯度涂层研究主要集中于涂层结构对涂层性能的影响,但对复合材料本身的微观组织、相结构和相稳定性等方面进行研究很少,这在一定程度上影响了复合涂层的实际应用。鉴于此,文中在纳米 SZO 粉末中添加纳米 YSZ,采用喷雾造粒法制备适合等离子喷涂的复合粉体,对 YSZ/SZO 粉体的微观结构、相结构和稳定性进行研究,并采用大气等离子喷涂 (APS) 制备 YSZ/SZO 涂层,研究等离子喷涂对材料相结构的影响,探究 YSZ/SZO 复合涂层的可行性。

1 试验

1.1 复合粉末制备

采用化学沉淀法制备 SZO 和 YSZ 原始粉末,主要原料为 ZrOCl₂·8H₂O,工业纯;高纯度 Sm₂O₃ 和 Y₂O₃,纯度为 99.99%。首先将氧化物溶于稀硝酸中,然后按化学计量比将氧氯化锆溶于去离子水中制成水溶液,将两种液体混合,控制液体中总金属离子浓度为 0.7 mol/L。加入一定量的 PEG2000 和 PEG10000 作为分散剂,将溶液置于恒温水浴锅中加热至 50 °C 并保温。然后通过反向滴定并强烈搅拌反应合成复合粉末前驱体。过程中控制最终体系的 pH 在 10~11 内,反应完全后陈化 24 h,然后用去离子水和无水乙醇超声洗涤沉淀物,直至用 1.0 mol/L 的硝酸银溶液滴过滤液检测不到沉淀。将乙醇洗后的沉淀在鼓风干燥箱中 110 °C 干燥 24 h,最后经 1000 和 900 °C 煅烧 2 h 分别得到 YSZ 和 SZO 陶瓷粉末(流程见图 1)。

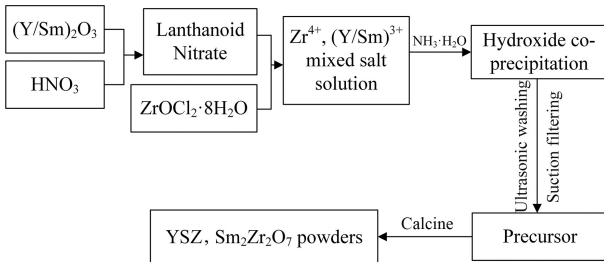


图 1 YSZ 和 SZO 陶瓷粉末制备工艺流程

Fig.1 Preparing process of YSZ and SZO ceramic powder

为了实现 YSZ 层向 SZO 层成分逐渐过渡,设计体积分数 20%YSZ/SZO 和 40%YSZ/SZO 两种成分的过渡层。将 YSZ 和 SZO 粉末按体积分数 20%YSZ/SZO 和 40%YSZ/SZO 比例混合,加入 0.4% 的 PVA 作为粘结剂制备浆料,以下简称 20YSZ/SZO 和 40YSZ/SZO。采用喷雾干燥造粒制备团聚粉末,具体参数见表 1。在 550 °C 保温 2 h

表 1 YSZ/SZO 粉末喷雾造粒具体参数

Table 1 Spray granulation parameters for YSZ/SZO powders

Parameters	Values
Solid content	48%
Inlet temperature / °C	330
Outlet temperature / °C	110
Slurry pump rate / (r·min ⁻¹)	30
Atomizing disk revolution rate / Hz	35

脱除团聚粉末中有机黏合剂,随后 1150 °C 热处理 2 h,制备出适于等离子喷涂的球形团聚粉末。

1.2 涂层制备及分析表征方法

采用美国 Praxair-TAFA 公司的 5500 等离子喷涂设备(喷枪型号 SG100)在 NiCoCrAlY 金属粘结层上制备了 YSZ/SZO 涂层,喷枪移动控制系统为瑞士 ABB 公司生产的机械手系统。其主要工艺参数见表 2。试验试样尺寸为 55 mm×10 mm×5 mm,基体为 45 号钢。采用 Hitachi 日立 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜观察 YSZ/SZO 粉末表面形貌;采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO MPD 型 XRD 多晶衍射分析仪表征粉体和涂层的相结构,试验条件为:Cu 靶, K α , Ni 滤波片;管电压 40 kV,管电流 40 mA;狭缝尺寸 DS=0.957, PSD=2.12,扫描速度 4 °/min;采用德国 Netzsch DSC204 差式扫描量热仪测定复合粉末的高温相稳定性,升温速率 10 K/min,温度为室温~1200 °C。采用北京钢铁研究总院生产的漏斗式霍尔流量计来测试粉末的流动性和松装密度。采用激光粒度仪测试的粉末粒度分布,分散剂为去离子水(折射率为 1.330)。涂层结合强度测试的标准是 HB5476-91,采用液压式万能试验机(WE-30B)以 1 mm/min 的加载速率加载直至试样断裂,分别测试 3 组试样取平均值。采用图像法测量涂层孔隙率,采用美国 Olympus 公司生产的 PME3 金相显微镜,在放大 200 倍率条件下,从试样中心到边缘随机截取 5 个视场,测得孔隙率的数值。

表 2 大气等离子喷涂制备 NiCoCrAlY 和 YSZ/SZO 涂层的工艺参数

Table 2 Processing parameters for NiCoCrAlY coatings and YSZ/SZO coatings by atmospheric plasma spray

Parameters	NiCoCrAlY	20YSZ/SZO	40YSZ/SZO
Current / A	650	900	900
Primary gas, Ar / (L·min ⁻¹)	56.4	35.25	35.25
Secondary gas, He / (L·min ⁻¹)	4.7	23.5	23.5
Carrier gas, Ar / (L·min ⁻¹)	4.7	4.7	4.7
Spray distance / mm	75	75	75
Feeding rate / (r·min ⁻¹)	2.5	3	3

2 结果与讨论

2.1 复合粉末的微观形貌

YSZ/SZO 团聚粉末的形貌如图 2 所示,两种

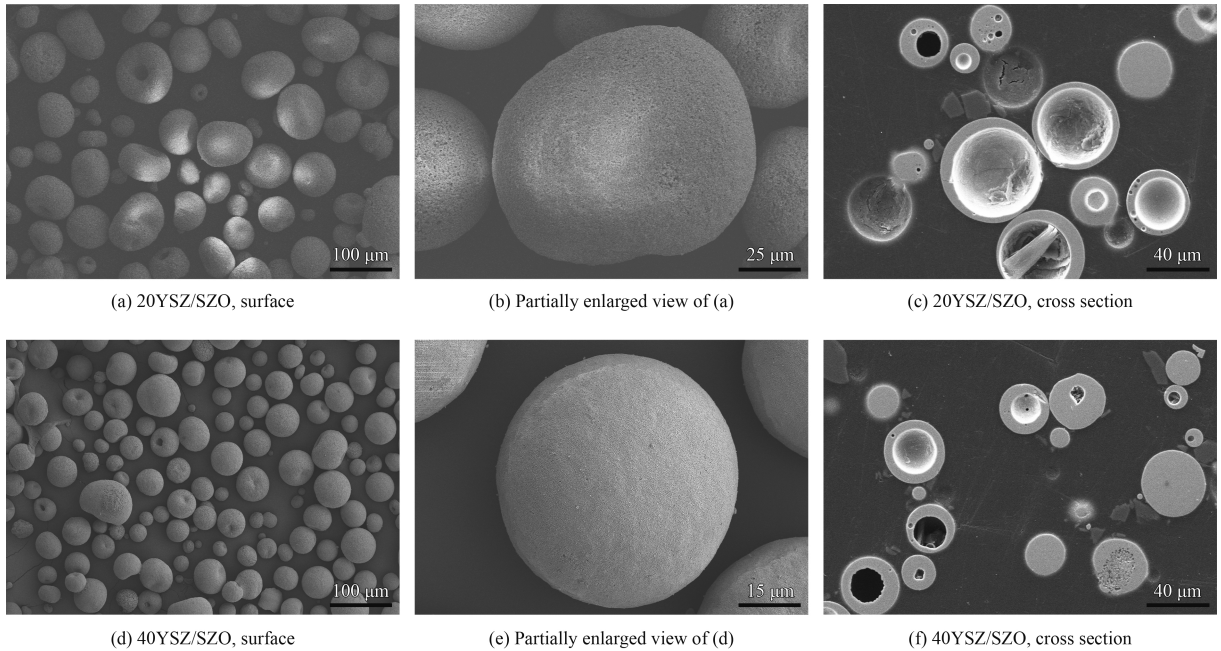


图2 YSZ/SZO 复合粉末造粒后的形貌

Fig.2 Morphologies of YSZ/SZO composite powder after agglomerated

团聚粉末中粉末颗粒均呈现出两种形貌：其中一种颗粒球形度较高，呈较为规则的球形或近球形；另外一种颗粒中部微微向内凹陷，呈扁平的苹果形状。从粉末表面局部放大照片图 2(b)(e) 可以看到，粉末颗粒由许多呈不规则状纳米颗粒团聚结合在一起，纳米级颗粒大小较为均匀，团聚粉末表面较为光洁致密。40YSZ/SZO 粉末球形度明显优于 20YSZ/SZO 粉末，40YSZ/SZO 粉末较完整，表面孔隙和疏松较少，球形颗粒较多。粉末颗粒截面形貌如图 2(c)(f) 所示，呈现出实心球状颗粒和空心球状颗粒。喷雾造粒过程中，料浆从喷嘴喷出，形成一层高速的液膜，随即分裂为液滴，在表面张力作用下形成球形，在热空气加热作用下，液滴表面水分发生蒸发，蒸发界面向中心位置移动，最终收缩形成实心球形颗粒^[31]。而在液滴直径变小过程中，表面的热量被传递给周围的气流，随后壳内较高温度的溶液迅速蒸发，内部蒸发界面向外移动，从而形成部分粉体呈空心球。由于 SZO 理论密度为 6.67 g/cm^3 ，YSZ 的理论密度为 6.10 g/cm^3 ，所以 SZO 含量较高的 20YSZ/SZO 粉末的理论密度高于 40YSZ/SZO 粉末。在相同的 PVA 含量和固含量相同的条件下，喷雾造粒制备的 40YSZ/SZO 复合粉末浆料更为粘稠，而浆料的特性将显著影响团聚粉末的组织形貌。所以，40YSZ/SZO 粉末浆料在雾化团聚造粒

时液滴成型效果更好，更利于形成近球形颗粒。激光粒度仪测试两种粉体粒度分布结果如图 3 所示， $d(0.1)$ 分别为 $35.109 \mu\text{m}$ 和 $36.049 \mu\text{m}$ ， $d(0.5)$ 分别为 $43.963 \mu\text{m}$ 和 $42.294 \mu\text{m}$ ， $d(0.9)$ 为分别为 $84.849 \mu\text{m}$ 和 $79.085 \mu\text{m}$ 。两种复合粉末粒径均

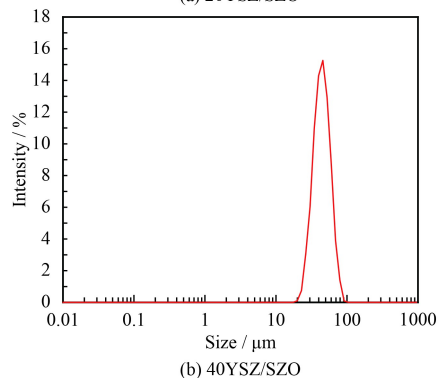
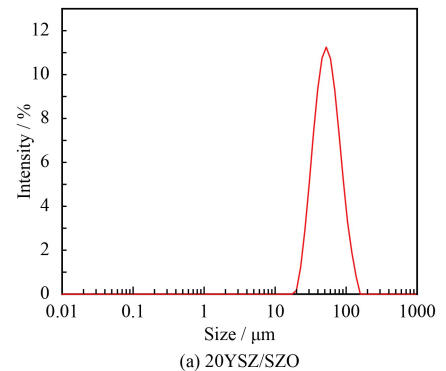


图3 粉末粒度分布图

Fig.3 Particle size distribution of powders

在 30~90 μm 内。20YSZ/SZO 和 40YSZ/SZO 粉体喷雾干燥后流动性分别为 51 s/50 g 和 46 s/50 g。松装密度分别为 1.41 g/cm³ 和 1.53 g/cm³, 流动性较好。以上综合说明, 喷雾造粒的 YSZ/SZO 粉末满足等离子喷涂的要求。

2.2 复合粉体相结构及稳定性

从图 4 的 XRD 图谱分析可看出, SZO 烧绿石结构的特征峰和 YSZ 特征峰均已出现。YSZ 和 SZO 团聚造粒粉末中二者衍射峰叠加重合。SZO 烧绿石结构的特征峰和 YSZ 特征峰强度随着 YSZ/SZO 含量比例改变而发生变化, 20YSZ/SZO 中 SZO 烧绿石结构特征峰的强度高于 YSZ 特征峰强度, 而 40YSZ/SZO 则与之相反。在球磨混合以及团聚造粒过程中, YSZ 和 SZO 粉末均保持原有物相结构, 两者之间为物理粘接, 过程中并未发生反应。对团聚复合粉体进行 DSC 分析(升温速度 10 K/min), 结果如图 5 所示。可以看出, 两

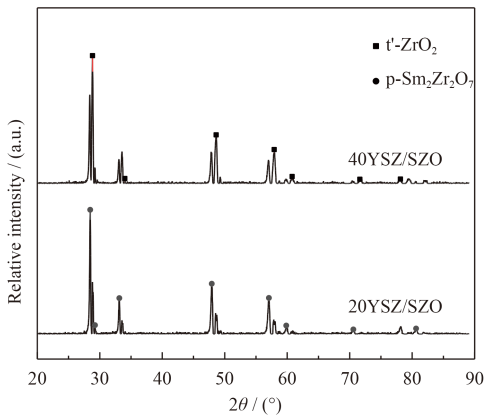


图 4 YSZ/SZO 复合粉末 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of YSZ/SZO composite powders

种复合粉体在室温升至 1200 °C 的升温过程中, DSC 曲线较为平稳, 无明显放吸热峰, 结果表明两种复合粉体在室温至 1200 °C 范围内较为稳定。

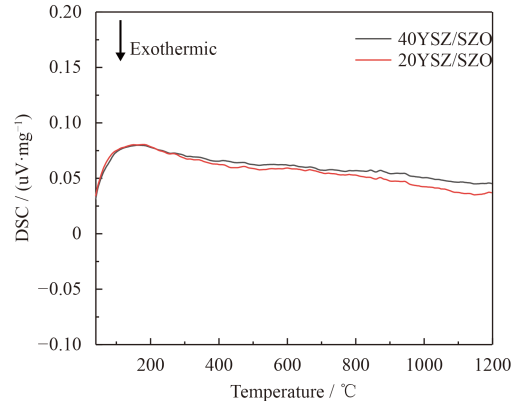
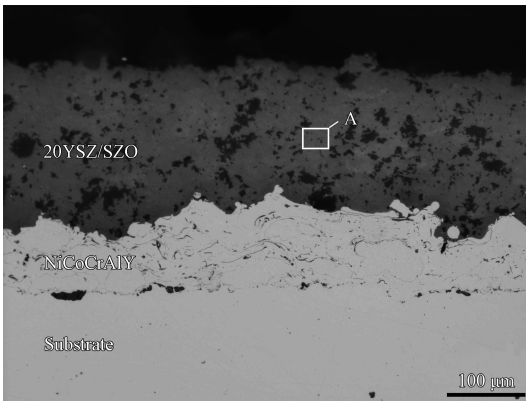


图 5 复合团聚粉末 DSC 曲线

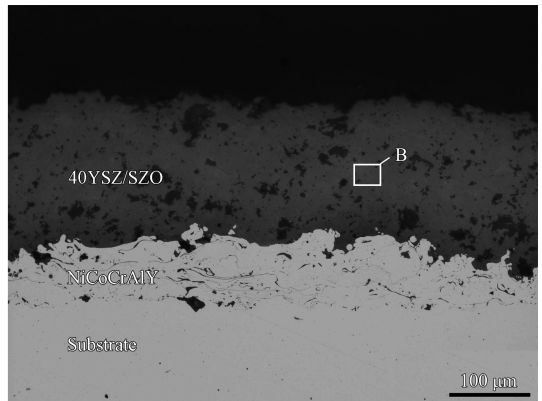
Fig.5 DSC curves of agglomerated powders

2.3 复合涂层微观组织及相结构

观察等离子喷涂制备的 YSZ/SZO 涂层截面(图 6)发现, 20YSZ/SZO 和 40YSZ/SZO 涂层均呈典型层状组织结构, 由无数变形粒子相互交错堆叠而成。表 3 列举了涂层中 A 和 B 处的 EDS 结果, 涂层成分与设计值一致, 这表明复合涂层陶瓷层组织较为均匀一致, 未出现分层或者偏析现象。陶瓷层和粘结层结合紧密, 界面处无明显孔隙和裂纹, 制备所得的 YSZ/SZO 复合粉末有良好的等离子喷涂工艺适应性。20YSZ/SZO 和 40YSZ/SZO 涂层孔隙率测试结果分别为 11.66% 和 12.48%, 涂层结合强度为 34.67 和 37.80 MPa。与单一 SZO 涂层 (19.8 MPa)^[32] 相比, 复合涂层结合强度得到了提高, 但低于单一 YSZ 涂层 (43.2 MPa)。



(a) 20YSZ/SZO



(b) 40YSZ/SZO

图 6 YSZ/SZO 涂层截面形貌

Fig.6 Cross-sectional images of YSZ/SZO coatings

表3 YSZ/SZO 涂层 EDS 分析

Table 3 EDS analysis of the YSZ/SZO coatings

Elements	20YSZ / SZO (mol.%)	40YSZ / SZO (mol.%)
O	52.48	60.76
Y	0.86	1.71
Zr	25.38	26.09
Sm	19.78	11.44

稀土锆酸盐 ($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) 存在烧绿石和萤石结构两种晶体结构^[20]。如图7所示,烧绿石结构与萤石结构均具有面心立方空间点阵,其中,烧绿石结构属于 $\text{Fd}3\text{m}$ (227) 空间群,而萤石结构属于 $\text{Fm}3\text{m}$ (225) 空间群^[33]。烧绿石相结构可以看成是由缺少 $1/8$ 格位氧的萤石相结构衍生而来^[34]。两种结构还可能发生相互转变,有序的烧绿石结构向无序萤石结构转变温度 T_i 为 2273°C ^[35]。

从图8所示的XRD图谱分析可知,20YSZ/SZO和40YSZ/SZO涂层均只出现一种立方相氧化锆结构的特征峰。与立方相氧化锆 (PDF#30-

1468) 相比,两种涂层特征峰不同程度发生向左偏移,20YSZ/SZO粉末偏移量大于40YSZ/SZO粉末。这可能是由于等离子焰流中心温度非常高,YSZ/SZO复合粉末在经过等离子焰流时熔融,YSZ与SZO中阳离子在高温下发生相互扩散。其中,SZO中 Sm^{3+} 向YSZ晶体中扩散, Sm^{3+} 含量下降使得SZO更加倾向形成萤石结构,促使SZO晶体发生有序-无序的转变。同时,扩散后 ZrO_2 晶格中三价稀土离子含量上升,YSZ粉末中氧空位浓度将显著提高。稀土离子含量提高的YSZ粉末在经过高温焰流后随即骤冷,其中亚稳四方相将转变为立方相结构,这种结构与萤石相结构非常类似,因此仅有一种萤石相特征峰。复合粉末中SZO所占比例越高,高温熔融扩散过程中进入YSZ中稀土离子也将越多,其中 Sm^{3+} 离子半径较 Zr^{4+} 大,晶胞体积变大,晶面间距变大,XRD峰值向小角度方向发生偏移。因此,YSZ/SZO涂层只表现一种与立方相氧化锆类似的萤石结构特征峰,20YSZ/SZO偏移大于40YSZ/SZO。

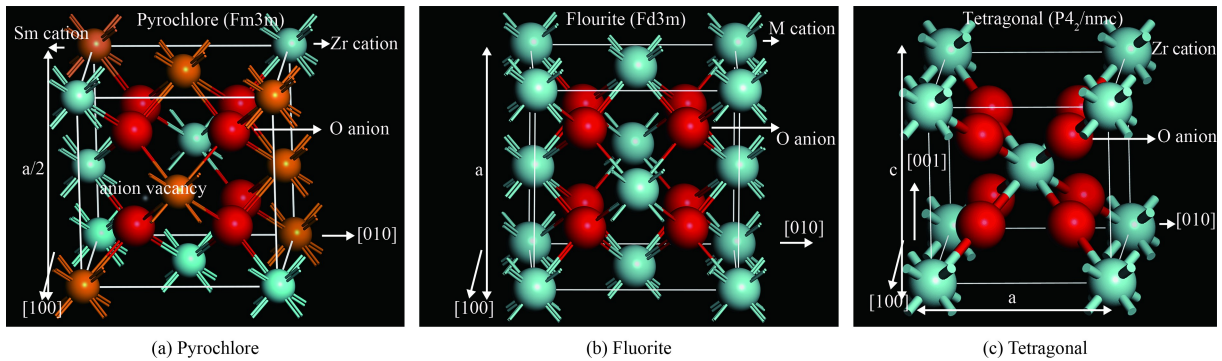
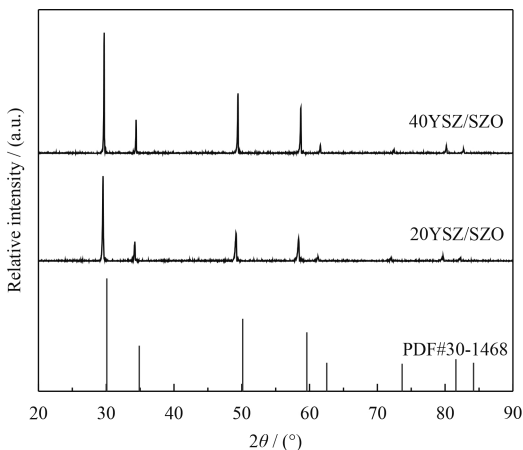
图7 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 YSZ 晶胞结构示意图Fig.7 Schematic drawings in the unit cells of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and YSZ

图8 YSZ/SZO 涂层 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of YSZ/SZO coatings

3 结论

在化学共沉淀法合成纳米SZO和YSZ粉末的基础上,通过球磨混合和喷雾造粒制备得到YSZ/SZO复合粉体,并采用大气等离子喷涂(APS)工艺制备YSZ/SZO涂层,研究其相稳定得出结论如下:

(1) 纳米粉体经球磨混合和喷雾造粒可以制备出表面较为光洁,结构致密的复合粉体,满足大气等离子喷涂对于粉体要求;

(2) YSZ/SZO复合粉末球磨造粒过程中未发生相变,室温~ 1200°C 内的DSC结果表明,YSZ/SZO在该范围内较为稳定;

(3) 与单一 SZO 涂层相比,组织和成分较为均匀的复合涂层涂层结合强度较高。在喷涂过程中 SZO 与 YSZ 发生离子相互扩散, SZO 发生有序-无序转变, YSZ 中亚稳定四方相转变为立方相,等离子喷涂后,涂层呈现单一萤石结构。

参考文献

- [1] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(1): 1-10.
- [2] LIU B, LIU Y C, ZHU C H, et al. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2019, 35(5): 833-851.
- [3] 于海涛, 牟仁德, 谢敏, 等. 热障涂层的研究现状及其制备技术[J]. *稀土*, 2010, 31(5): 83-88.
YU H T, MU R D, XIE M, et al. Evolution status and processing technologies of thermal barrier coatings[J]. *Chinese Rare Earths*, 2010, 31(5): 83-88 (in Chinese).
- [4] SANKAR V, RAMKUMAR P B, SEBASTIAN D, et al. Optimized thermal barrier coating for gas turbine blades[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 11: 912-919.
- [5] HARDWICKE C U, LAU Y. Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013(22): 564-576.
- [6] SCHMITT M P, RAI A K, BHATTACHARYA R, et al. Multilayer thermal barrier coating (TBC) architectures utilizing rare earth doped YSZ and rare earth pyrochlores[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 251: 56-63.
- [7] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. *Science*, 2002, 296(5566): 280-284.
- [8] 陈东, 王全胜, 柳彦博. 多元稀土掺杂 ZrO₂ 粉末制备与涂层性能研究[J]. *热喷涂技术*, 2016, 8(3): 24-29.
CHEN D, WANG Q S, LIU Y B. Preparation and properties of rare earth oxides co-doped zirconia application for thermal barrier coatings[J]. *Thermal Spray Technology*, 2016, 8(3): 24-29 (in Chinese).
- [9] 孙现凯, 王全胜, 柳彦博, 等. Yb₂O₃-Y₂O₃-Gd₂O₃-ZrO₂ 热障涂层制备及性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(6): 1213-1216.
SUN X K, WANG Q S, LIU Y B, et al. Preparation and properties of Yb₂O₃-Y₂O₃-Gd₂O₃-ZrO₂ ceramics for thermal barrier coatings[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, 42(6): 1213-1216 (in Chinese).
- [10] LIU Z, ZHANG W, OUYANG J, et al. Novel double-ceramic-layer (La_{0.8}Eu_{0.2})₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings deposited by plasma spraying[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 11277-11282.
- [11] JANA P, JAYAN P S, MANDAL S, et al. Thermal cycling life and failure analysis of rare earth magnesium hexaaluminate based advanced thermal barrier coatings at 1400 °C[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 328: 398-409.
- [12] KUMAR R, WANG J, JIANG C, et al. Low thermal conductivity yttrium aluminum garnet thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray: Part II — planar pore formation and cmass resistance[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2018, 27(5): 781-793.
- [13] MA W, JARLIGO M O, MACK D E, et al. New generation perovskite thermal barrier coating materials[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, 17(5-6): 831-837.
- [14] ZHU D M, MILLER R A. Development of advanced low conductivity thermal barrier coatings[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, 1(1): 86-94.
- [15] SONG X, XIE M, MU R, et al. Influence of the partial substitution of Y₂O₃ with Ln₂O₃ (Ln=Nd, Sm, Gd) on the phase structure and thermophysical properties of ZrO₂-Nb₂O₅-Y₂O₃ ceramics[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(10): 3895-3902.
- [16] 陈琳, 汪俊, 冯晶. 稀土钽酸盐陶瓷热障涂层的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2017, 36(12): 938-949.
CHEN L, WANG J, FENG J. Research progress of rare earth tantalate ceramics as thermal barrier coatings[J]. *Materials China*, 2017, 36(12): 938-949 (in Chinese).
- [17] 张红松, 杨树森, 温倩. A₂Zr₂O₇ 型稀土钽酸盐热障涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2014, 43(4): 135-141.
ZHANG H S, YANG S S, WEN Q. Research progress of A₂Zr₂O₇-type rare-earth zirconate thermal barrier coatings[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(4): 135-141 (in Chinese).
- [18] 薛召露, 郭洪波, 宫声凯, 等. 新型热障涂层陶瓷隔热层材料[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(2): 10-20.
XUE Z L, GUO H B, GONG S K, et al. Novel ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 38(2): 10-20 (in Chinese).
- [19] TIAN W Z, LIU L, MA Z, et al. The preparation and properties of Sm₂Zr₂O₇ coatings by plasma spraying[J]. *Materials Research Innovations*, 2015, 19: S24-S28.
- [20] LIU Z, OUYANG J, SUN K, et al. Electrical conductivity of 5 mol.% Yb₂O₃ and 5 mol.% Gd₂O₃ co-doped Sm₂Zr₂O₇[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(2): 385-387.
- [21] 刘正林, 丁彰雄, 黄文玲. ZrO₂ 隔热梯度涂层制备技术及其性能研究[J]. *表面技术*, 1997, 26(4): 4-7.
LIU Z L, DING Z X, HUANG W L. Study on the preparation technology and properties of ZrO₂ thermal gradient coating[J]. *Surface Technology*, 1997, 26(4): 4-7 (in Chinese).

- [22] 陈晓鸽, 张天彤, 张红松. 等离子喷涂 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{NiCo-CrAlY}$ 功能梯度热障涂层的热冲击性能[J]. *表面技术*, 2012, 41(2): 93-96.
- CHEN X G, ZHANG T T, ZHANG H S. Thermal shock performance of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{NiCoCrAlY}$ functionally gradient thermal barrier coating by plasma spraying[J]. *Surface Technology*, 2012, 41(2): 93-96 (in Chinese).
- [23] GUO H B, GONG S K, ZHOU C G, et al. Investigation on hot-fatigue behaviors of gradient thermal barrier coatings by EB-PVD[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2001, 148(2): 110-116.
- [24] MING P S, XIAO J S, LIU J, et al. Finite element analysis of thermal stresses in ceramic/metal gradient thermal barrier coatings[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2005, 20(3): 44-47.
- [25] RAMACHANDRAN C S, BALASUBRAMANIAN V, ANANTHAPADMANABHAN P V, et al. Influence of the intermixed interfacial layers on the thermal cycling behaviour of atmospheric plasma sprayed lanthanum zirconate based coatings[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5): 4081-4096.
- [26] 王超会. 悬浮液等离子喷涂 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ 梯度热障涂层的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- WANG C H. Fabrication and properties of graded $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ thermal barrier coatings by suspension plasma spraying[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016 (in Chinese).
- [27] CHEN H F, LIU Y, GAO Y F, et al. Design, preparation, and characterization of graded $\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(6): 1732-1740.
- [28] ZHANG D, ZHAO Z, WANG B, et al. Investigation of a new type of composite ceramics for thermal barrier coatings[J]. *Materials & Design*, 2016, 112: 27-33.
- [29] 王学兵, 张幸红, 杜善义. 梯度热障涂层的研究现状[J]. *中国表面工程*, 2004, 17(3): 5-12.
- WANG X B, ZHANG X H, DU S Y. Current status of graded thermal barrier coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2004, 17(3): 5-12 (in Chinese).
- [30] ZHONG X, ZHAO H, LIU C, et al. Improvement in thermal shock resistance of gadolinium zirconate coating by addition of nanostructured yttria partially-stabilized zirconia[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(6): 7318-7324.
- [31] 傅宪辉, 沈志刚. 喷雾造粒中形成的各种颗粒形貌和结构[J]. *中国粉体技术*, 2005(2): 44-49.
- FU X H, SHEN Z G. Review on morphologies and structures of various granules forms in spray granulation[J]. *China Powder Science and Technology*, 2005(2): 44-49 (in Chinese).
- [32] 张红松, 李振军, 徐强, 等. 大气等离子喷涂 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层的微观组织[J]. *材料热处理学报*, 2008, 29(3): 163-167.
- ZHANG H S, LI Z J, XU Q, et al. Microstructure of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coating prepared by atmospheric plasma spraying[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2008, 29(3): 163-167 (in Chinese).
- [33] SICKAFUS K E, MINERVINI L, GRIMES R W, et al. Radiation tolerance of complex oxides[J]. *Science*, 2000, 289(5480): 748-751.
- [34] 刘占国. $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 型稀土锆酸盐材料的组织结构与物理性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- LIU Z G. Study on microstructure and physical properties of $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -type rare-earth zirconates[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009 (in Chinese).
- [35] 曹学强. 热障涂层新材料和新结构[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 262-263.
- CAO X Q. New materials and structures of thermal barrier coatings[M]. Beijing: Science Press, 2016: 262-263 (in Chinese).