

# 稀土元素在热障涂层中的应用

祁雅琼 刘文静 闫雅倩<sup>(通讯作者)</sup>

(天津包钢稀土研究院有限责任公司, 天津 300300)

**【摘要】**热障涂层是一种具有隔热性、抗腐蚀性和高热稳定性的陶瓷材料, 广泛应用于航空航天领域, 可以有效提高发动机的寿命和效率。研究表明传统的热障材料涂层存在热膨胀系数低、导热效果差等问题。因此, 近年来许多研究聚焦于具有独特物理化学性能的稀土元素, 通过将稀土元素掺杂入热障材料中, 可在一定程度上改善热障涂层的性能。本文总结了稀土元素在YSZ材料、稀土锆酸盐、稀土铝酸盐、稀土钽酸盐和高熵热障材料方面的应用。

**【关键词】**稀土; 热障涂层; 掺杂; 材料; 膨胀系数

热障涂层是一种通过将无机材料以特殊方式涂覆在高温合金基底表面, 从而提高合金基底耐受温度的热防护涂层, 具有优异的隔热性、抗腐蚀性和热稳定性。目前广泛应用于航空航天领域。热障涂层可以将发动机中的热量更少地传递至飞机合金基体, 从而降低合金基体的温度, 同时还可以将燃气轮机内的热量保存在燃气轮机内, 提高工作效率的同时延长了燃气轮机的使用寿命<sup>[1]</sup>。热障涂层一般是由陶瓷层、热生长氧化层、粘结层和合金基底组成, 其中陶瓷层是最关键的涂层, 可以有效地阻隔热气流。陶瓷涂层可用于不同的部位, 涂层的厚度在100–400  $\mu\text{m}$  范围内<sup>[2]</sup>, 其中由陶瓷层和粘结层组成的双涂层是较为常见的涂层结构, 具有制备方法简单, 性价比高, 技术成熟的特点。

热障涂层的制备方法主要有等离子喷涂法和电子束物理气相沉积法(EB-PVD)<sup>[3]</sup>。众所周知, 热障涂层的应用条件较为苛刻, 所以该涂层材料需要同时具备良好的高温稳定性、低导热性、高熔点、高热膨胀系数、高化学稳定性、抗氧化性、抗腐蚀性和抗烧蚀性等。通过查阅大量相关文献, 发现将稀土掺杂进热障材料中可有效提高热障涂层的性能, 因此本文着重总结稀土在不同种类热障材料中的应用, 分析其作用及存在的不足, 展望热障涂层材料未来的发展方向。

## 一、稀土掺杂氧化锆

热障材料氧化钇部分稳定氧化锆(6%–8%YSZ)是较为常见的热障涂层材料, 该材料具有较好的热循环

功能、较高的熔点和较低的导热率, 但是YSZ材料在高温下(1200℃及以上)的使用效果较差, 容易出现烧结、收缩等问题, 进而降低热障层的隔热性能, 加速热障层的脱落。为了进一步提高YSZ材料的性能, 许多研究者将稀土氧化物掺杂入YSZ材料中<sup>[4]</sup>。

袁珂等将1.0Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–2.0Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化物掺杂进YSZ热障涂层, 即GYb–YSZ涂层, 该涂层较传统的YSZ涂层具有更强的热冲击性。该研究发现当热冲击性测试温度为1250℃时, 在DZ406合金和DZ125合金上的GYb–YSZ涂层分别可耐受10000次热冲击和7800次热冲击, 涂层的失效原因是粘结层和热障层界面处出现裂纹<sup>[5]</sup>。

冀晓鹏等研究了稀土氧化物的加入对YSZ热障层的影响, 研究发现稀土的加入可增加X–O键的键长, 减小键集居数, 引起氧化锆的晶包发生畸变, 这些变化降低了晶格振动频率, 从而降低了热障材料的扩散系数。稀土元素的共价半径越大, 稀土掺杂后的YSZ材料的扩散系数越小<sup>[6]</sup>。

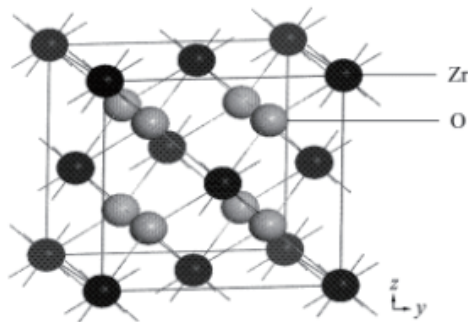


图1 ZrO<sub>2</sub>晶胞结构示意图<sup>[6]</sup>

杨薇等研究了稀土掺杂 YSZ 材料对多层热障涂层的导热系数、红外发射率、涂层的结构的影响。此研究将  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  共同掺杂入  $\text{ZrO}_2$  (GY- $\text{ZrO}_2$ )，将传统的 YSZ 材料和 GY- $\text{ZrO}_2$  材料复合使用，制备成厚度比为 1:1、1:2、1:4 的多层涂层，多层涂层的热导率较单层 YSZ 涂层下降了 5%-11%，YSZ 材料和 GY- $\text{ZrO}_2$  材料为 1:1 的涂层的红外反射率最高，可达到 38%-55%<sup>[7]</sup>。

稀土氧化物掺杂 YSZ 热障材料在一定程度上可解决 YSZ 材料存在的一些问题，但稀土氧化物掺杂量提高后会影响到 YSZ 的韧性，水淬寿命等，同时还会提高材料成本<sup>[8]</sup>。

## 二、稀土锆酸盐

稀土锆酸盐材料 ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (L = La-Lu)) 是热障涂层材料研究的热点，较为常见的是烧绿石结构、缺陷性萤石结构，均为面心立方点阵。

许多研究者利用稀土改性稀土锆酸盐，进而提高热障涂层的热膨胀系数，降低涂层的导热系数。孙现凯等通过共沉淀法及喷雾干燥法将铈 (Ce)、镧 (La)、钐 (Sm) 掺杂进氧化锆中，制备了  $(\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ ，通过实验研究发现，随着  $\text{Ce}^{4+}$  的增加，该种材料的导热系数逐渐降低<sup>[9]</sup>。周宏明等将镝 (Dy)、钕 (Nd)、铈 (Ce) 掺杂进  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  中，制备了两类材料，即 Dy 对 La 位的掺杂和 Ce 对 Zr 位的掺杂的热障材料及 Nd 和 Dy 对 La 的双掺杂和 Ce 对 Zr 位的掺杂的热障材料。掺杂后的热障材料的 P 结构未发生变化，高温稳定性较掺杂前有所提高，并且热物理学性能也有提高<sup>[10]</sup>。

Lehmann 等以  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  为基础，使用三价稀土钕 (Nd)、铕 (Eu)、钆 (Gd) 和镝 (Dy) 元素代替  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  中的部分镧制备成了热障材料  $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ，这四种材料在 1000℃ 下的导热系数均低于  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ <sup>[11]</sup>。

常见的稀土锆酸盐材料存在膨胀系数较小，韧性较差等问题，进而影响到稀土锆酸盐的使用寿命，为了解决这一问题，一些研究者进行了深入

的研究。Liu 等人将 Nd 掺杂入 Zr 中 ( $\text{Nd}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.5$ )，实验研究发现掺杂 Nd 稀土元素会在一定程度上提高材料的热膨胀系数<sup>[12]</sup>。

## 三、稀土钽酸盐

稀土钽酸盐热障材料也是近些年研究的热点之一，常见的稀土钽酸盐体系有  $\text{RETaO}_4$ 、 $\text{RE}_3\text{TaO}_7$  及  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  等，不同比例的稀土氧化物与氧化钽可以制备出不同的稀土钽酸盐。稀土钽酸盐  $\text{YTaN}_4$  热障涂层可以在 1600℃ 下使用，随着温度升高，该种热障材料的导热率呈现出降低的趋势，在 900℃ 时，该种材料的导热率只有  $1.4\text{--}1.91\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，约为 YSZ 热障涂层的一半。陆天龙等将  $\text{RETaO}_4$  热障涂层作为研究目标，通过将实验结果和模拟计算相结合模拟了该热障涂层的隔热效果、服役情况及制备应力，通过分析发现，随着涂层热导率的降低，其隔热能力逐渐增强。当涂层孔隙率提高后会有效提高涂层隔热效果。热障涂层制备应力与涂层厚度和制备温度相关，服役温度和涂层厚度会直接影响到涂层的服役效果<sup>[14]</sup>。

## 四、稀土铝酸盐

作为重要的矿物质，硅铝酸盐有着广泛的应用，但其隔热性能较差，稀土元素掺杂铝酸盐是一种性能较为优异的热障材料。王炫力等研究了将氧化钪、氧化钪、氧化钪掺杂入  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  中，实验结果发现，掺杂后的材料  $\text{Y}_{0.4}\text{Sc}_{0.6}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  时的热膨胀系数较  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  提高了 50%<sup>[14]</sup>。卢祥荣等通过将钕和钪掺杂入磁铅石型稀土六铝酸盐  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (LMA) 中，通过研究发现，稀土掺杂后的  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MgAl}_{11-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0.1\sim 0.3$ ，LNMA-1/2/3) 涂层的膨胀系数和抗热震效果均比 LMA 明显提高<sup>[15]</sup>。

## 五、高熵热障材料

Li 等发现具有高熵烧绿石结构的  $(5\text{RE}_{1/5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  在高温下的热导率较低，当温度在 300-1200℃ 范围内时，该种材料的热导率小于  $1\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，除此之外，该种材料还具有较好的高温稳定性、抗烧结性能等<sup>[16]</sup>。汪俊等通过固相反应法将稀土元素掺杂入钽酸盐制备了  $(\text{Y}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{TaO}_4$

( $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$ ) 高熵稀土钽酸盐热障材料, 该种材料具有较高的热膨胀系数,  $1200^\circ\text{C}$  下的热膨胀系数可达到  $10.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , 除此之外, 该种材料的脆性指数较低, 断裂韧性较高<sup>[17]</sup>。

## 六、总结与展望

热障涂层能够显著降低发动机表面温度, 提高发动机的使用效率和寿命。近年来, 发动机的制备技术发展迅速, 随之工作环境也更加恶劣, 因此需要性能更为优异的热障涂层帮助其正常运行。目前常用的热障涂层材料有稀土掺杂 YSZ 材料、稀土锆酸盐、稀土铝酸盐、稀土钽酸盐和高熵热障材料等, 下面对热障涂层材料的发展进行展望。

1. 许多研究表明稀土掺杂 YSZ 材料、稀土掺杂锆酸盐、稀土掺杂铝酸盐、稀土掺杂钽酸盐等可一定程度上提高其原有的热物理性能, 但是关于稀土元素被掺杂后是如何提高原有热障涂层性能的研究较少, 因此应注重稀土元素的作用机理研究。

2. 目前稀土掺杂热障涂层大多数还停留在基础研究方面, 距离工业应用还需要时间, 研究者应进一步优化其制备工艺, 建立合理的性能评估方法, 加快实现稀土掺杂热障材料涂层的步伐。

## 参考文献:

- [1] 张少朋.  $\text{Gd}_2(\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x})_2\text{O}_7$  型稀土锆酸盐的热物理性能与抗 CMAS 腐蚀性能研究 [D]. 江苏大学, 2019.
- [2] 李润楚. EB-PVD 法制备 Gd 掺杂热障涂层的抗火山灰性能研究 [D]. 湘潭大学, 2019.
- [3] 邓姝娟. Sc/Ce 双位稀土共掺杂  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  热障涂层性能研究 [D]. 华东理工大学, 2022.
- [4] 王鹏程, 赵运才, 刘明等. 稀土氧化物掺杂改性 YSZ 热障涂层研究现状与趋势 [J]. 材料导报, 2021, 35(09): 9069-9076.
- [5] 袁珂, 方向, 黄子琳等. EB-PVD 多元稀土氧化物改性 YSZ 热障涂层热冲击性能研究 [J/OL]. 中国稀土学报: 1-8 [2023-10-31]
- [6] 冀晓鹏, 宫声凯, 徐惠彬等. 添加稀土元素对热障涂层 YSZ 陶瓷层晶格畸变的影响 [J]. 航空学

报, 2007(01): 196-200.

[7] 杨薇, 王玉锋. 高红外反射率稀土氧化物掺杂 YSZ/YSZ 多层结构热障涂层 [J]. 航空材料学报, 2018, 38(05): 96-101.

[8] 王鹏程, 赵运才, 刘明等. 稀土氧化物掺杂改性 YSZ 热障涂层研究现状与趋势 [J]. 材料导报, 2021, 35(09): 9069-9076.

[9] 孙现凯, 陈玉峰, 王广海等. 大气等离子喷涂  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  热障涂层的隔热性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(S1): 735-739.

[10] 周宏明, 易丹青, 钟华. 稀土 Dy 和 Ce 共掺杂  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  新型热障涂层用陶瓷材料 [J]. 无机材料学报, 2008(03): 567-572.

[11] LEHMANN H, PIETZER D, PRACHT G, et al. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system [J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(8): 1338-1344.

[12] Liu ZG, Ouyang J, Wang BH, et al. Preparation and thermophysical properties of  $\text{Nd}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds. 2008.

[13] 陆天龙. 稀土钽酸盐热障涂层体系的温度场及应力场耦合模拟分析 [D]. 昆明理工大学, 2023.

[14] 王炫力, 刘爽, 谢敏等. 稀土氧化物掺杂对  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  热障涂层材料热膨胀性能的影响 [J]. 内蒙古科技大学学报, 2023, 42(01): 58-65.

[15] 卢祥荣, 曹学强. 钕 / 铈共掺杂稀土六铝酸盐热障涂层结构与性能研究 [C] // 中国稀土学会 2022 学术年会、第十四届中国包头·稀土产业论坛摘要集. 2022: 1.

[16] LI F, ZHOU L, LIU J X, et al. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials [J]. J Adv Ceram, 2019, 8(4): 576-582.

[17] 汪俊, 种晓宇, 冯晶等. 高熵铁弹性稀土钽酸盐热障涂层材料:  $(\text{Y}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{TaO}$  [J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(06): 1481-1488.