

Y_2O_3 与 Gd_2O_3 共掺杂 SrZrO_3 热障涂层材料的热物理性能

马文¹, 宋峰雨¹, 董红英², 许萍¹, 伦文山¹, 郑学斌³

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古工业大学 化工学院, 呼和浩特 010051; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

摘要: 采用固相反应法合成了 5mol% Y_2O_3 与 5mol% Gd_2O_3 共掺杂 $\text{SrZrO}_3(\text{Sr}(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{O}_{2.95}, \text{SZYG})$ 粉末. 采用 X 射线衍射(XRD)和差示扫描量热仪(DSC)分别研究了 SZYG 粉末在 1450℃ 长期热处理后以及 200~1400℃ 范围内的相稳定性. 采用高温热膨胀仪测量了 SZYG 块材的热膨胀系数, 结果表明: 通过 Y_2O_3 与 Gd_2O_3 共掺杂改性可以明显抑制 SrZrO_3 的相转变. 在 1000℃ 下 SZYG 块材的热导率是 ~1.36 W/(m·K), 与 SrZrO_3 和 8YSZ 块材相比降低 ~35% SZYG 分别与 8YSZ 和 Al_2O_3 在 1250℃ 热处理 24 h 表现出很好的化学相容性.

关键词: 热障涂层; 钙钛矿; 热物理性能; 稀土氧化物
中图分类号: TG174 文献标识码: A

Thermophysical Properties of Y_2O_3 and Gd_2O_3 Co-doped SrZrO_3 Thermal Barrier Coating Material

MA Wen¹, SONG Feng-Yu¹, DONG Hong-Ying², XU Ping¹, LUN Wen-Shan¹, ZHENG Xue-Bin³

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China; 2. School of Chemistry Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China; 3. Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Y_2O_3 (5mol%) and Gd_2O_3 (5mol%) co-doped $\text{SrZrO}_3(\text{Sr}(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.05}\text{Gd}_{0.05})\text{O}_{2.95}, \text{SZYG})$ was synthesized by solid state reaction method. The phase stability of the SZYG powder synthesized at high temperature of 1450℃ for a long period and at temperature range of 200–1400℃ was characterized by XRD and DSC, respectively. The coefficients of thermal expansion (CTEs) of bulk SZYG recorded by a high-temperature dilatometer show that the phase transitions of SrZrO_3 is suppressed remarkably by co-doping Y_2O_3 and Gd_2O_3 . The thermal conductivity of bulk SZYG at 1000℃ is 1.36 W/(m·K), which is 35% lower than that of bulk SrZrO_3 and 8YSZ. The good chemical compatibility of SZYG with 8YSZ and Al_2O_3 , is detected after heat-treatment at 1250℃ for 24 h.

Key words: thermal barrier coatings; perovskite; thermophysical properties; rare earth oxides

自上世纪 70 年代热障涂层(Thermal barrier coatings, TBCs)首次在燃气轮机上成功应用以来, 越来越多的力量投入到热障涂层的研究中来, 主要集中在涂层成分优化和涂层结构优化两个方面^[1-2]. 特别是在航空发动机上, 热障涂层的应用可以进一步提高发动机的进口温度, 并降低冷却气体的用量,

从而提高发动机的效率^[3].

目前使用的标准热障涂层材料是 7wt%~8wt% Y_2O_3 稳定的 $\text{ZrO}_2(\text{YSZ})$, 通常采用大气等离子喷涂(atmospheric plasma spraying, APS)和电子束物理气相沉积(electron-beam-physical vapor deposition, EB-PVD)技术制备涂层. YSZ 涂层的最大不足之处

收稿日期: 2011-02-12; 收到修改稿日期: 2011-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(51062012); 教育部重点项目(210035); 内蒙古自然科学基金(2009BS0802); 中国科学院特种无机涂层重点实验室开放课题基金
National Natural Science Foundation of China (51062012); Key Project of Chinese Ministry of Education (210035); Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2009BS0802); Opening Project of Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Chinese Academy of Sciences

作者简介: 马文(1973-), 男, 博士, 副教授. E-mail: w.ma@imut.edu.cn

就是长期使用温度不能超过 1200℃. 在 1200℃ 以下, 粘结层与陶瓷热障涂层界面处形成的热生长氧化物 (thermally grown oxide, TGO) 是影响并通常是决定热障涂层体系寿命的一个决定性因素^[4-5]. 在 1200℃ 以上, 亚稳四方相(*t'*)转变为四方相和立方相(*t+c*), 在降温过程中转变为单斜相(*m*), 引起体积变化并可能导致涂层中形成裂纹, 从而导致涂层失效^[6-7]. 因此, 为了进一步提高涡轮发动机的进口温度, 即提高发动机效率, 近年来开发了一系列新型陶瓷热障涂层候选材料^[8], 包括 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ^[9], Gd、Eu、Sm、Nd 和 La 的锆酸盐^[10-13], $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ ^[14], LaPO_4 ^[15], $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ^[16], $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ^[17-18] 和 SrZrO_3 ^[12, 19] 等.

SrZrO_3 是一种具有钙钛矿结构(ABO_3)的材料, 其熔点为 2650℃, 在室温到 1230℃ 之间存在以下相转变^[20]:

$$\text{Orthorhombic (Pnma)} \xrightarrow{750^\circ\text{C}} \text{Pseudo-tetragonal (Imma)} \xrightarrow{840^\circ\text{C}} \text{Tetragonal (I4/mcm)} \xrightarrow{1130^\circ\text{C}} \text{Cubic (Pm3m)}$$

这与 Carlsson 观察到的结果一致^[21]. 作为热障涂层候选材料, SrZrO_3 在室温到高温范围内存在相变是不期望看到的, 但是 SrZrO_3 在发生相转变时体积变化很小. Zhao 等^[22]使用高温 X 射线衍射研究了 SrZrO_3 的热膨胀性能, 结果表明, Pnma-Imma 和 Imma-I4/mcm 两个相变都属于一级相变. 另外, SrZrO_3 在结构相转变过程中没有明显的晶胞体积非连续性变化现象, 因此可以认为这些相变是连续的, 并且非常接近二级相变. Ligny 等^[23]使用能谱 X 射线衍射研究了 SrZrO_3 的热膨胀性能, 结果表明, 在 700℃ 时从正交结构(Pnma)向假四方结构(Imma)的转变过程中伴随 0.14% 的微小体积变化. 为了抑制 SrZrO_3 的相转变并降低其热导率, Ma 等^[24]研究了 Yb_2O_3 或 Gd_2O_3 单一稀土氧化物掺杂改性的 SrZrO_3 , 结果表明, 通过采用上述稀土氧化物掺杂改性明显抑制了 SrZrO_3 的相转变, 并同时降低了其热导率. 本工作通过采用 Y_2O_3 和 Gd_2O_3 两种稀土氧化物共掺杂改性 SrZrO_3 , 研究了双稀土氧化物共掺杂对 SrZrO_3 的相稳定性、热膨胀系数及热导率的影响, 同时对改性后的 SrZrO_3 与 8YSZ 和 Al_2O_3 的化学相容性进行了研究.

1 实验

1.1 SZYG 粉末的合成及其块材制备

实验选用 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 (99.99%, 有研稀土新材料股份有限公司, 中国), ZrO_2 (99.5%, 广东东方锆业科技股份有限公司, 中国), SrCO_3 (98%, 中国昊

华化工集团, 中国)作为初始原料, 按化学计量比混合研磨, 采用固相反应法在 1450℃ 下热处理 24 h. 重复上述步骤, 直到合成单相为止. 将合成的单相粉末加入适量粘结剂, 在 30 MPa 下冷压成型, 然后置于马弗炉内 1650℃ 烧结 6 h, 升温速率为 3℃/min. 用于测量热膨胀系数的 SZYG 块材尺寸为 3 mm×4 mm×25 mm. 用于测量热扩散系数的 SZYG 块材尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times (1 \sim 2) \text{ mm}$.

1.2 SZYG 的性能表征

采用 X 射线衍射仪(Rigaku, Cu K α radiation, Japan)对 SZYG 粉末在不同热处理条件下的相组成进行分析. 使用高温热膨胀仪(Netzsch DIL 402E, Germany)对 SZYG 块材的热膨胀系数进行测量, 升温速率为 3℃/min. 使用激光导热仪(Netzsch LFA 427, Germany)测量 SZYG 块材的热扩散系数. SZYG 块材的密度采用阿基米德法测量, 块材的密度为理论密度的 90%. 采用同步热分析仪(Netzsch 449C, Germany)对 SZYG 块材的比热和 SZYG 粉末的 DSC 进行测量. 将 SZYG 与 8YSZ 或者 Al_2O_3 的混合粉末按质量百分比 1:1 混合均匀后, 在 1250℃ 热处理 24 h 后使用 X 射线衍射仪对粉末进行相组成分析, 从而研究混合粉末的化学相容性.

2 结果与讨论

2.1 SZYG 粉末的合成及其热稳定性

SZYG 粉末 1450℃ 烧结不同时间产物的 XRD 图谱如图 1 所示. 经过 24 h 烧结后, 粉末中仍含有部分 SrCO_3 、 Gd_2O_3 和 Y_2O_3 初始原料相, 说明固相反应不完全(图 1(a)). 经过 48 h 烧结后, 固相反应进一步进行, 粉末中 SrCO_3 相消失(图 1(b)). 经过 72 h 烧

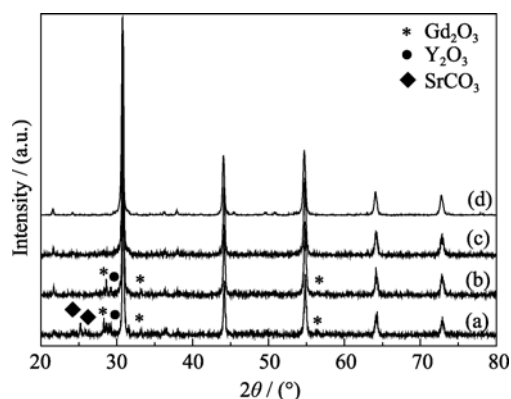


图 1 SZYG 粉末 1450℃ 烧结不同时间后产物的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of SZYG powder sintered at 1450℃ for different times
(a) 24 h; (b) 48 h; (c) 72 h; (d) 360 h

结后, 基本合成了单相粉末, 没有初始原料相存在(图 1(c)), 说明 Gd^{3+} 和 Y^{3+} 完全进入 SrZrO_3 晶格. 经过 72 h 烧结后的粉末再经过 288 h 烧结后的 XRD 图谱如图 1(d)所示, 粉末结晶度进一步提高, 没有出现任何第二相, 说明 SZYG 粉末在 1450°C 长期热处理条件下具有很好的相稳定性.

热障涂层材料在高温下应具有长期相稳定性, 在室温到高温范围内也应该具有很好的相稳定性, 热障涂层材料的相变通常会降低涂层使用寿命^[6]. 固相反应合成的 SZYG 粉末的 DSC 曲线如图 2 所示, 图中同时给出了 SrZrO_3 粉末的 DSC 曲线进行比较. SrZrO_3 粉末的 DSC 曲线在 $\sim 1130^\circ\text{C}$ 出现一个微小的放热峰(如垂直向下箭头所示), 此峰对应于四方相与立方相相转变, 这与 Howard 等^[20]的研究结果一致. 通过 Y_2O_3 和 Gd_2O_3 两种稀土氧化物共掺杂改性 SrZrO_3 , 四方相与立方相相转变得到了明显抑制, 在整个测试温度范围内既没有明显的放热峰也没有明显的吸热峰, 表明 SZYG 粉末在 $200\sim 1400^\circ\text{C}$ 范围内也具有很好的相稳定性.

2.2 SZYG 块材的热物理性能

SZYG 块材的热膨胀系数如图 3 所示, 图中同时给出了 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 与 SrZrO_3 块材的热膨胀系数用以比较. SrZrO_3 的热膨胀系数为 $(8.7\sim 10.8)\times 10^{-6}/\text{K}$ ($200\sim 1100^\circ\text{C}$), 这与 YSZ ($\sim 10.5\times 10^{-6}/\text{K}$, $200\sim 1100^\circ\text{C}$)^[25]基本一致. SrZrO_3 的热膨胀系数在 $\sim 750^\circ\text{C}$ 出现一个异常变化, 这对应于正交相与假四方相的相转变. $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 的热膨胀系数为 $(9.1\sim 10.7)\times 10^{-6}/\text{K}$ ($200\sim 1100^\circ\text{C}$), 在整个测试温度范围内与 SrZrO_3 的热膨胀系数一致. 但是 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 的热膨胀系数在整个升温过程中没有明显的异常变化, 说明掺杂 Gd_2O_3 能有效地抑制 SrZrO_3 的相转变. 对于 SZYG, 其热膨胀系数

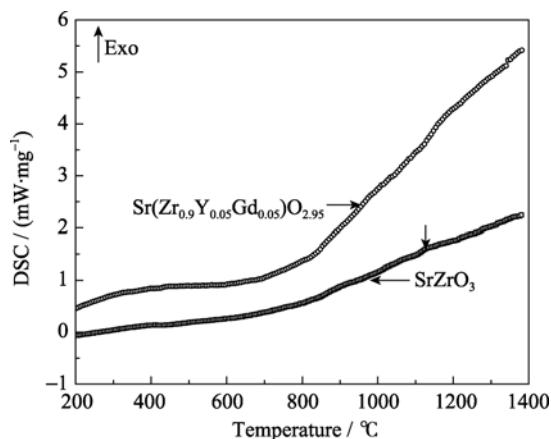


图2 SZYG 与 SrZrO_3 粉末的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of as-synthesized SZYG and SrZrO_3 powders

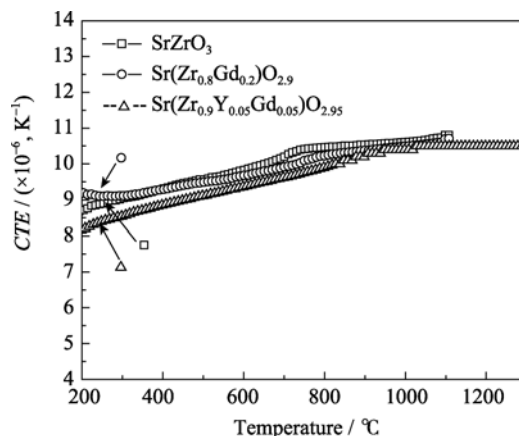


图3 SZYG、 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 与 SrZrO_3 块材的热膨胀系数
Fig. 3 Coefficients of thermal expansion of bulk SZYG, $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ and SrZrO_3

为 $(8.2\sim 10.5)\times 10^{-6}/\text{K}$ ($200\sim 1100^\circ\text{C}$), 在整个测试温度范围内与 SrZrO_3 相比略低, 但在升温过程中均匀变化, 说明通过 Y_2O_3 和 Gd_2O_3 两种稀土氧化物共掺杂改性能明显抑制 SrZrO_3 的相转变, 可以进一步提高其相稳定性.

当两个 Zr^{4+} 被一个 Y^{3+} 和一个 Gd^{3+} 取代时, 为了保持电中性, 必然伴随生成一个氧空位. 掺杂量愈多, 生成的氧空位也越多. 在钙钛矿结构 SrZrO_3 中氧空位是随机分布的, 因此有助于形成 $\text{Gd}'_{\text{Zr}}\text{V}_\text{O}'\text{Y}'_{\text{Zr}}$ 缺陷簇, 这在一定程度上影响材料的热膨胀性能. 当 $n(\text{Y}^{3+})/n(\text{Gd}^{3+})=1$ 时, $\text{Gd}'_{\text{Zr}}\text{V}_\text{O}'\text{Y}'_{\text{Zr}}$ 缺陷簇浓度达到最大, 因此与 SrZrO_3 相比 SZYG 具有更低的热膨胀系数. 这与 Liu 等^[26]报道的一致, 对于 Gd_2O_3 掺杂的 YSZ 陶瓷, 当 $n(\text{Y}^{3+})/n(\text{Gd}^{3+})=1$ 时, $\text{Gd}'_{\text{Zr}}\text{V}_\text{O}'\text{Y}'_{\text{Zr}}$ 缺陷簇浓度达到最大, 材料的热膨胀系数最低.

热扩散系数是热障涂层材料的一个重要热物理性能, 它是表征材料隔热效果的一个物理量. SZYG、 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 与 SrZrO_3 块材的热扩散系数如图 4 所示. 在中等温度以下, 这些材料的热扩散系数随着温度的升高而逐渐降低, 当温度进一步升高, 热扩散系数也有所升高. SZYG 的热扩散系数在整个测试温度范围内与 SrZrO_3 相比至少降低 $\sim 25\%$, 而且在 1000°C 与 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 相比降低 $\sim 40\%$. 结果表明, 与单掺杂 Gd_2O_3 相比, Y_2O_3 和 Gd_2O_3 两种稀土氧化物共掺杂改性能更加明显地降低 SrZrO_3 的热扩散系数. 不能确定图 4 中 1000°C 以上热扩散系数的增加是否是真实的, 这可能是由于热扩散系数测试方法造成的. 由于在高温下陶瓷材料对于热辐射在一定程度上是透明的, 因此需要在表面喷涂一层不透明层, 本实验中采用石墨涂层.

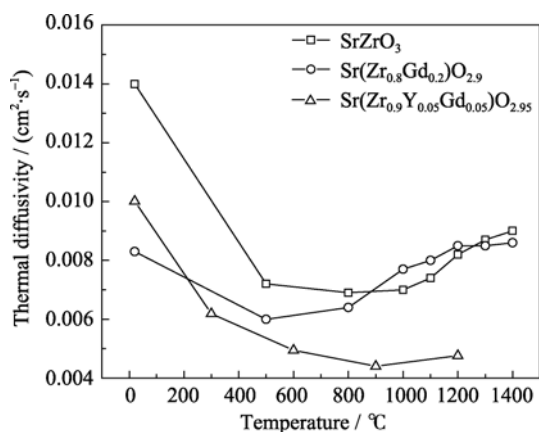


图 4 SZYG、 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 与 SrZrO_3 块材的热扩散系数
Fig. 4 Thermal diffusivities of bulk SZYG, $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ and SrZrO_3

由于石墨涂层在高温下发生分解, 导致在高温下测量的热扩散系数值偏高。

SZYG、 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 与 SrZrO_3 块材的热导率如图 5 所示. 热导率 λ 通过以下公式计算所得:

$$\lambda = D_{\text{th}}(T)C_p(T)\rho(T) \quad (1)$$

式中 λ 、 D_{th} 、 C_p 和 ρ 分别表示热导率、热扩散系数、比热和样品密度. 在计算过程中由于热膨胀引起密度下降的因素没有考虑在内, 因此计算结果较实际结果稍有偏高。

图 5 中热导率的变化趋势与图 4 中热扩散系数的变化趋势一致, 在中等温度以下这些材料的热导率随着温度的升高而逐渐降低, 当温度进一步升高, 热导率也有所升高. 在 1000°C 时, SZYG 的热导率是 $\sim 1.36 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这不仅比 SrZrO_3 [17] 和 8YSZ (块材, $2.1\sim 2.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 1000°C) [27] 降低 $\sim 35\%$, 而且在整个测试温度范围内都明显低于 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 的热导率. SZYG 具有较低热导率的原因一方面是由于

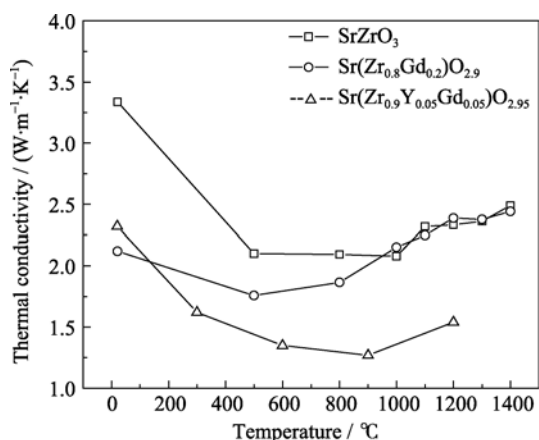


图 5 SZYG、 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 与 SrZrO_3 块材的热导率
Fig. 5 Thermal conductivities of bulk SZYG, $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ and SrZrO_3

三价阳离子 (Y^{3+} 和 Gd^{3+}) 取代四价阳离子 (Zr^{4+}) 后产生了氧空位, 氧空位对声子产生散射从而降低了声子平均自由程. 另一方面, 取代离子对声子产生散射, 声子平均自由程正比于溶质离子与被取代离子二者原子量之差的平方. 由于 Y、Gd 和 Zr 原子的原子量分别为 89、157.2 和 91, 所以掺杂 Gd^{3+} 比掺杂 Y^{3+} 对于降低声子平均自由程更为有效. 另外, 当 $n(\text{Y}^{3+})/n(\text{Gd}^{3+})=1$ 时, $\text{Gd}'_{\text{Zr}}\text{V}''_{\text{O}}\text{Y}'_{\text{Zr}}$ 缺陷簇浓度达到最大. 具有合适尺寸的缺陷簇能有效地削弱和散射声子波以及频率范围很宽的辐射光子波, 从而获得具有降低的氧化物本征晶格和辐射热导率、以及高抗烧结性的热障涂层材料 [9, 28-29]. 这也是 SZYG 比 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 热导率低的原因, 尽管后者的掺杂浓度大于前者。

SZYG 分别与 8YSZ 和 Al_2O_3 形成的混合粉末在 1250°C 下热处理 24 h 后的 XRD 图谱如图 6 所示. 除了有来自于合成粉末中存在的微量 Gd_2O_3 以外, 混合粉末中没有任何新相生成, 表明 SZYG 分别与 8YSZ 和 Al_2O_3 具有很好的化学相容性. 这就为制备 SZYG 单陶瓷层热障涂层体系和 SZYG/8YSZ 双陶瓷层热障涂层体系提供了可能。

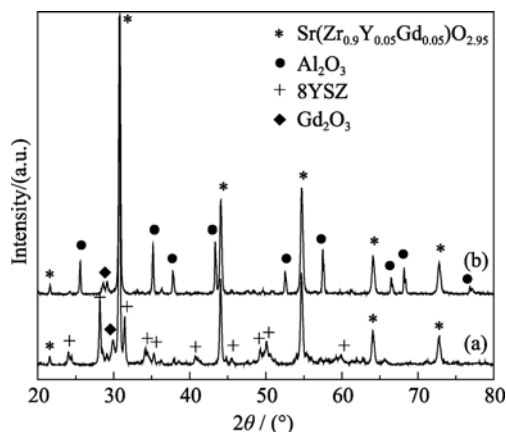


图 6 SZYG+8YSZ(a) 与 SZYG+ Al_2O_3 (b) 混合粉末在 1250°C 热处理 24 h 后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of SZYG+8YSZ (a) and SZYG+ Al_2O_3 (b) mixtures after heat-treated at 1250°C for 24 h

3 结论

1) SZYG 粉末不仅在 $200\sim 1400^\circ\text{C}$ 范围内具有很好的相稳定性, 而且在 1450°C 经过 288 h 烧结后也具有很好的相稳定性。

2) 由于生成了 $\text{Gd}'_{\text{Zr}}\text{V}''_{\text{O}}\text{Y}'_{\text{Zr}}$ 缺陷簇, 所以 SZYG 的热膨胀系数与 SrZrO_3 和 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 相比稍低, 但是通过 Y_2O_3 和 Gd_2O_3 两种稀土氧化物共掺杂

改性明显地抑制了 SrZrO_3 的相转变。

3)SZYG 块材的热导率在 1000°C 时为 $\sim 1.36 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 这不仅比 SrZrO_3 和 8YSZ 块材的热导率降低了 $\sim 35\%$, 而且在整个测试温度范围内都明显低于 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{O}_{2.9}$ 的热导率。

4)通过 SZYG 分别与 8YSZ 和 Al_2O_3 形成的混合粉末在 1250°C 下热处理 24 h 的实验表明, SZYG 分别与 8YSZ 和 Al_2O_3 具有很好的化学相容性。

参考文献:

- [1] Milller R. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions. *J. Therm. Spray Technol.*, 1997, **6**(1): 35–42.
- [2] Padture NP, Gell M, Jordan E. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 2002, **296**(5566): 280–284.
- [3] Schulz U, Leyens C, Fritscher K, *et al.* Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerosol Sci. Technol.*, 2003, **7**(1): 73–80.
- [4] Rabiei A, Evans A. Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Acta Mater.*, 2000, **48**(15): 3963–3976.
- [5] Clark D R, Levi C G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, **33**: 383–417.
- [6] Ilavsky J, Stalick J. Phase composition and its changes during annealing of plasma-sprayed YSZ. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, **127**(2/3): 120–129.
- [7] Schulz U. Phase transformation in EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings during annealing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(4): 904–910.
- [8] Levi CG. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2004, **8**(1): 77–91.
- [9] Zhu D, Fox DS, Bansal NP, *et al.* Advanced Oxide Material Systems for 1650°C Thermal/environmental Barrier Coating Applications. NASA/TM-2004-213219, 2004.
- [10] Suresh G, Seenivasan G, Krishnaiah M, *et al.* Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium. *J. Alloy Compounds*, 1998, **269**(1/2): L9–L12.
- [11] Maloney M. Thermal Barrier Coating Systems and Materials. US Patent 6177200B1, 2001.
- [12] Vassen R, Cao X, Tietz F, *et al.* Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(8): 2023–2028.
- [13] Lehmann H, Pitzer D, Pracht G, *et al.* Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**(8): 1338–1344.
- [14] Padture N, Klemens P. Low thermal conductivity in garnets. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(4): 1018–1020.
- [15] Sudre O, Cheung J, Marshall D, *et al.* Thermal Insulation Coatings of LaPO_4 . The 25th Annual International Conference on Composites, Advance Ceramics, Materials, and Structures, 2001: 367–374.
- [16] Gadow R, Lischka M. Lanthanum hexaaluminate — novel thermal barrier coatings for gas turbine applications — materials and process development. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **151**–**152**: 392–399.
- [17] Ma W, Gong S, Xu H, *et al.* The thermal cycling behavior of lanthanum cerium oxide thermal barrier coating prepared by EB-PVD. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**(16/17): 5113–5118.
- [18] Cao X, Vassen R, Fischer W, *et al.* Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature applications. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(17): 1438–1442.
- [19] Ma W, Mack D, Vassen R, *et al.* Perovskite-type strontium zirconate as a new material for thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(8): 2630–2635.
- [20] Howard CJ, Knight KS, Kennedy B, *et al.* The structural phase transitions in strontium zirconate revisited. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, **12**(45): L677–L683.
- [21] Carlsson L. High-temperature phase transitions in SrZrO_3 . *Acta Cryst.*, 1967, **23**: 901–905.
- [22] Zhao Y, Weidner DJ. Thermal expansion of SrZrO_3 and BaZrO_3 perovskites. *Phys. Chem. Minerals*, 1991, **18**(5): 294–301.
- [23] Ligny D, Richet P. High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO_3 and SrZrO_3 perovskites. *Phys. Rev. B*, 1996, **53**(6): 3013–3022.
- [24] Ma W, Mack D, Malzbender J, *et al.* Yb_2O_3 and Gd_2O_3 doped strontium zirconate for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(16): 3071–3081.
- [25] Hayashi H, Saitou T, Maruyama N, *et al.* Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(5/6): 613–619.
- [26] Liu ZG, Ouyang JH, Zhou Y. Influence of gadolinia on thermal expansion property of ZrO_2 -4.5mol% Y_2O_3 ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2009, **473**(1/2): L17–L19.
- [27] Schlichting K, Padture N, Klemens P. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**(12): 3003–3010.
- [28] Zhu D, Miller R. Thermal Conductivity and Sintering Behavior of Advanced Thermal Barrier Coatings. NASA TM-2002-211481, 2002.
- [29] Zhu D, Miller R. Development of Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings. NASA TM-2004-212961, 2004.