

分类号: TG174

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2220140102



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 多元稀土元素掺杂热障涂层
抗 CMAS 性能研究

论 文 作 者 吴飞翔

指 导 教 师 叶东东 副教授

学 科 (专 业) 智能制造工程

研 究 方 向 热障涂层

论文提交日期: 2025 年 5 月 20 日

分类号：TG174

学校代码：10363

密 级：公开

学 号：2220140102

多元稀土元素掺杂热障涂层抗 CMAS 性能研究

Study on the anti-CMAS performance of multiple rare earth
element doped thermal barrier coatings

学生姓名： 吴飞翔

校内导师： 叶东东 副教授

专 业： 智能制造工程

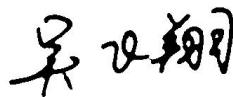
研究方向： 热障涂层

论文答辩日期： 2025 年 5 月 9 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：



日期： 2025 年 6 月 6 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

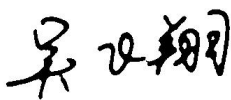
学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



日期： 2025 年 6 月 6 日

日期： 2025 年 6 月 6 日

多元稀土元素掺杂热障涂层抗 CMAS 性能研究

摘 要

随着燃气轮机效率的持续提升，涡轮入口温度的不断提高，热障涂层（Thermal Barrier Coatings, TBCs）在热-力-化多物理场耦合作用下的服役性能面临更为严苛的挑战，而传统试错式的热障涂层新材料研发方法已难以应对该困境。近年来，以高通量计算与机器学习为基础的新材料研究与设计为热障涂层新材料开发提供新的范式，通过建立模型并进行科学计算，可快速准确地预测材料的理化性质和综合性能。氧化钇稳定的氧化锆（Yttria Partially Stabilized Zirconia, YSZ）因其卓越的性能和高效的热防护能力而广泛应用，是目前应用最成熟的经典热障涂层材料。然而，高温下空气中存在的 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ （简称 CMAS）熔融颗粒会沉积在层表面，因 CMAS 腐蚀而导致的热障涂层降解被学界和工业界公认为制约热障涂层服役性能和寿命的关键问题，进而开发能够承受严苛服役环境下抗 CMAS 性能优异的热障涂层显得尤为紧迫。本文围绕多元稀土元素掺杂热障涂层的抗 CMAS 腐蚀性能及热力学性能展开研究，将第一性原理计算方法与机器学习技术相结合，优化和预测新型热障涂层材料的性能。本论文的主要研究内容如下：

（1）本文以 ZrO_2 为研究对象，采用第一性原理方法，研究单一稀土元素的掺杂对材料热/机械性能和抗 CMAS 腐蚀性能的影响规律，并构建相应的掺杂模型，对比分析其与常规热障涂层的抗 CMAS 侵

蚀性能、热膨胀系数、热导率、断裂韧性及硬度等性能。研究发现，稀土复合粉体 REYSZ 的生成属于放热型，热力学稳定性较好，符合机械稳定判据。REYSZ 的生成焓值都为负，表明该化合物系统属于放热型，也就是物质处于基态时热力学稳定性。 Nd_2O_3 具有改善氧化锆基热障涂层材料 CMAS 侵蚀能力的前景。此外，为减小其与 YSZ 的差异性，减小叠层结构的失配，采用 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 共掺 ZrO_2 ，将会获得更高的综合服役性能。

(2) 通过实验与理论计算相结合，研究多元稀土元素掺杂热障涂层 REYSZ 的抗 CMAS 腐蚀行为及热力学性能。研究结果表明：通过第一性原理计算发现，REYSZ 的表面能 (3.10354 J/m^2) 和 Griffith 断裂能 (6.463 J/m^2) 均显著低于传统 YSZ (分别为 3.33415 J/m^2 和 8.218 J/m^2)，结果进一步证实其独特的性能优势，显示出在多种介质中其界面具有极高的稳定性，能够有效抵抗 CMAS 的渗透和润湿作用。通过恒温腐蚀实验进一步验证，随着稀土元素掺杂量从 0% 增至 30%，CMAS 渗透深度降低了 44.1% (从 $1200 \mu\text{m}$ 降至 $670.8 \mu\text{m}$)，当添加 30% 的 REYSZ 时，所制备材料抑制熔体渗透的性能较好。通过第一性原理计算预测，REYSZ 的晶格声子热导率 ($2.267 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 和最小热导率 ($2.165 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 均低于 YSZ，同时热膨胀系数 ($7.593 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 更高，表明其兼具优异隔热性能与热匹配性，适合作为新型热障涂层材料。多元稀土元素掺杂通过调控材料化学活性与热物理性能，显著提升热障涂层的综合性能，为高温防护涂层的设计与应用提供一定的理论支撑。

(3) 通过高通量计算技术构建成分性能数据集，旨在评估和量化不同成分对性能指标的影响。使用反向传播 (Back Propagation, BP) 神经网络与极限学习机 (Extreme Learning Machine, ELM) 算法，分别建立了抗 CMAS 腐蚀性能和弹性模量的预测模型，并通过 5 折交叉验证评估模型精度。结果表明：ELM 模型在抗 CMAS 腐蚀预测中表现更优，而 BP 神经网络在弹性模量上预测精度更高。本研究验证机器学习在小样本材料数据中的适用性，为热障涂层的成分设计、性能优化及工程化应用提供理论指导。

本研究以第一性原理计算为基础，构建一种高效的高通量筛选模型，用以对热障涂层材料进行全面的性能评估。这种方法通过模拟和分析涂层在高温环境下的行为，评估其热稳定性、机械强度以及与基底材料之间的界面兼容性。该模型不仅能够准确预测材料在 CMAS 腐蚀环境中的稳定性，还可同步解析其热膨胀系数、热导率等关键物性参数。为先进热障涂层体系的成分设计与性能优化提供一定的理论支撑，提升新材料研发效率。

关键词：热障涂层，第一性原理，抗 CMAS 性能，热力学性能，机器学习

STUDY ON THE ANTI-CMAS PERFORMANCE OF MULTIPLE RARE EARTH ELEMENT DOPED THERMAL BARRIER COATINGS

ABSTRACT

With the continuous improvement of gas turbine efficiency and the constant elevation of turbine inlet temperatures, the service performance of thermal barrier coatings (TBCs) under thermo-mechanical-chemical multi-physics coupling effects faces increasingly severe challenges. Traditional trial-and-error approaches for developing new TBC materials have become inadequate to address these challenges. In recent years, high-throughput computing and machine learning-based research and design methodologies have provided new paradigms for TBC material development. Through model establishment and scientific computation, these approaches enable rapid and accurate prediction of material physicochemical properties and comprehensive performance. Yttria partially stabilized zirconia (YSZ), recognized as the most mature classical TBC material, has been widely adopted due to its exceptional performance and effective thermal protection capability. However, the deposition of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) molten particles on coating surfaces under high-temperature conditions leads to TBC degradation

through CMAS corrosion, which is universally acknowledged by academia and industry as a critical issue constraining TBC service performance and lifespan. Consequently, developing TBCs with superior CMAS resistance under extreme service conditions has become particularly urgent. This study focuses on the CMAS corrosion resistance and thermodynamic properties of multi-component rare earth element-doped TBCs, combining first-principles calculation methods with machine learning techniques to optimize and predict the performance of novel TBC materials. The main research contents are as follows:

(1) Using ZrO_2 as the research object, first-principles calculations were employed to investigate the influence of single rare earth element doping on material thermal/mechanical properties and CMAS corrosion resistance. Corresponding doping models were constructed to comparatively analyze performance metrics including CMAS erosion resistance, thermal expansion coefficient, thermal conductivity, fracture toughness, and hardness against conventional TBCs. The results indicate that the formation of rare earth composite powder REYSZ is exothermic with good thermodynamic stability, satisfying mechanical stability criteria. The negative formation enthalpy values of REYSZ confirm its thermodynamic stability at ground state. Nd_2O_3 demonstrates potential for enhancing CMAS erosion resistance in zirconia-based TBC materials.

Furthermore, $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ co-doping in ZrO_2 was implemented to minimize compatibility differences with YSZ and reduce interfacial mismatch in laminated structures, achieving superior comprehensive service performance.

(2) Combining experimental and theoretical approaches, the CMAS corrosion behavior and thermodynamic properties of multi-rare-earth-doped REYSZ TBCs were investigated. First-principles calculations revealed that REYSZ exhibits significantly lower surface energy (3.10354 J/m^2) and Griffith fracture energy (6.463 J/m^2) compared to conventional YSZ (3.33415 J/m^2 and 8.218 J/m^2 , respectively), confirming its unique performance advantages. These characteristics indicate exceptional interfacial stability across multiple media, effectively resisting CMAS penetration and wetting. Isothermal corrosion experiments demonstrated that increasing rare earth doping concentration from 0% to 30% reduces CMAS penetration depth by approximately 50% (from $1200 \text{ }\mu\text{m}$ to $670.8 \text{ }\mu\text{m}$), with optimal melt penetration resistance achieved at 30% REYSZ content. First-principles predictions show that REYSZ possesses lower lattice phonon thermal conductivity ($2.267 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) and minimum thermal conductivity ($2.165 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) compared to YSZ, along with a higher thermal expansion coefficient ($7.593\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), indicating superior thermal insulation and thermal matching properties for novel TBC applications. Multi-component rare earth doping significantly

enhances comprehensive TBC performance through regulation of material chemical activity and thermophysical properties, providing theoretical support for high-temperature protective coating design.

(3) A composition-property dataset was constructed through high-throughput computation to evaluate and quantify the impact of different compositions on performance metrics. Back Propagation (BP) neural network and Extreme Learning Machine (ELM) algorithms were respectively employed to establish prediction models for CMAS corrosion resistance and elastic modulus, with model accuracy assessed via 5-fold cross-validation. Results demonstrate that the ELM model outperforms in CMAS corrosion resistance prediction, while the BP neural network achieves higher precision in elastic modulus prediction. This research validates machine learning applicability in small-sample material data scenarios, offering theoretical guidance for TBC composition design, performance optimization, and engineering applications.

In this study, a high-throughput screening model based on first-principle calculations was constructed to achieve a systematic evaluation of the performance of thermal barrier coating materials. In this study, an efficient high-throughput screening model based on first-principle calculations is constructed for a comprehensive and systematic performance assessment of thermal barrier coating

materials. This approach evaluates the thermal stability, mechanical strength, and interfacial compatibility with the substrate material by simulating and analysing the behaviour of the coating in a high-temperature environment. The model not only accurately predicts the stability of the material in CMAS corrosive environments, but also simultaneously resolves key physical parameters such as its coefficient of thermal expansion and thermal conductivity. It provides a reliable theoretical support for the composition design and performance optimisation of advanced thermal barrier coating systems, and enhances the efficiency of new material development.

Wu Feixiang (School of Artificial Intelligence)

Supervised by Associate Professor Ye Dongdong

KEY WORDS: thermal barrier coatings, first principles, CMAS resistance, thermodynamic properties, machine learning

目录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 热障涂层技术的发展及现状	2
1.2.1 热障涂层系统	2
1.2.2 热障涂层陶瓷层材料与发展趋势	3
1.3 热障涂层 CMAS 侵蚀问题研究	4
1.3.1 CMAS 来源及特性	4
1.3.2 CMAS 对热障涂层的损伤机理	5
1.4 热障涂层 CMAS 防腐技术与发展趋势	6
1.5 本文研究内容	7
第 2 章 理论与方法	10
2.1 引言	10
2.2 第一性原理方法	10
2.2.1 薛定谔方程	10
2.2.2 Born-Oppenheimer 近似	10
2.2.3 Hartree-Fock 近似	11
2.3 密度泛函理论	11
2.3.1 Hohenberg-kohn 定理	11
2.3.2 Kohn-Sham 方程	12
2.3.3 交换关联泛函	12
2.4 机器学习流程及算法	13
2.4.1 机器学习流程	14
2.4.2 机器学习常用算法	14
2.4.3 机器学习在材料科学领域的应用	15
2.5 本章小结	16
第 3 章 基于第一性原理的稀土元素掺杂 ZrO_2 抗 CMAS 性能研究	17
3.1 引言	17

3.1.1 新型热障涂层材料开发	17
3.1.2 第一性原理模型建立	18
3.2 抗 CMAS 腐蚀热障涂层成分的第一性原理计算及性能预测	19
3.3 新型抗 CMAS 腐蚀热障涂层材料热物理性能的第一性原理计算	22
3.3.1 晶格结构与稳定性分析	22
3.3.2 弹性常数与力学稳定性分析	24
3.3.3 本征力学参量分析	24
3.3.4 硬度、断裂韧性与损伤容限分析	25
3.3.5 熔点与德拜温度分析	27
3.3.6 声子速率与最低热导率分析	28
3.3.7 热膨胀系数分析	30
3.4 本章小结	31
第 4 章 多元稀土元素掺杂热障涂层抗 CMAS 腐蚀性能研究	33
4.1 引言	33
4.2 新型热障涂层材料的第一性原理计算及抗 CMAS 性能预测	33
4.3 试验材料与方法	34
4.3.1 多孔陶瓷片制备	35
4.3.2 实验室用 CMAS 粉末制备	35
4.3.3 CMAS 恒温腐蚀实验	35
4.3.4 物相及结构表征	36
4.3.5 YSZ 粉末分析与陶瓷片微观结构表征	36
4.4 CMAS 腐蚀行为及机理分析	38
4.4.1 CMAS 渗透深度分析	38
4.4.2 CMAS 腐蚀后陶瓷片物相分析	40
4.5 新型热障涂层材料热物理性能的第一性原理计算	41
4.5.1 经验模型的建立	41
4.5.2 新型热障涂层材料热导率与热膨胀系数预测	42
4.6 本章小结	42
第 5 章 第一性原理混合机器学习的热障涂层性能研究	44

5.1 引言	44
5.2 基于第一性原理的热障涂层抗 CMAS 腐蚀预测模型构建	44
5.2.1 元素性质统计量特征的提取	44
5.2.2 抗 CMAS 腐蚀预测模型的训练	44
5.2.3 模型泛化性能评估	46
5.3 基于成分特征的热障涂层弹性模量预测模型构建	49
5.3.1 样本集构建	50
5.3.2 模型的训练及泛化性能评估	51
5.4 本章小结	52
第 6 章 总结与展望	54
6.1 总结	54
6.2 展望	55
参考文献	56
攻读硕士学位期间取得学术成果	64
致谢	65

插图清单

图 1.1 热障涂层系统典型结构及各层特点示意图	3
图 1-2 论文逻辑框架图	9
图 3-1 稀土元素掺杂 YSZ 理论计算模型	19
图 3-2 CMAS 腐蚀理论计算模型	20
图 3-3 REYSZ 的总态密度图和分波态密度图	24
图 3-4 REYSZ 材料的 Lamé 常数和硬度	26
图 3-5 REYSZ 材料断裂韧性与能量释放关联图和脆性指数	27
图 3-6 REYSZ 材料的熔点和德拜温度	28
图 3-7 REYSZ 材料的声子速率和最低热导率	29
图 3-8 REYSZ 材料的热膨胀系数	30
图 3-9 REYSZ 材料综合性能分布雷达图	31
图 4-1 两种 YSZ 粉末形貌图	36
图 4-2 陶瓷片表面微观形貌	37
图 4-3 陶瓷片经 CMAS 腐蚀后横截面微观形貌	38
图 4-4 经 CMAS 腐蚀后不同成分陶瓷片表面宏观图片	39
图 4-5 CMAS 渗透深度随陶瓷片含量变化图	40
图 4-6 CMAS 腐蚀后陶瓷片表面典型微观形貌	40
图 5-1 ELM 典型结构	45
图 5-2 交叉验证原理图	46
图 5-3 BP 神经网络拟合结果散点图	48
图 5-4 ELM 拟合结果散点图	49
图 5-5 建立机器学习模型的技术路线	50
图 5-6 模型的训练及泛化性能检验的流程	50
图 5-7 BP 神经网络拟合结果散点图	52
图 5-8 ELM 拟合结果散点图	52

插表清单

表 3-1 表面模型的表面能	21
表 3-2 界面模型 Griffith 断裂能	22
表 3-3 掺杂模型优化后的各项参数	22
表 3-4 掺杂模型的独立弹性常数	24
表 3-5 掺杂模型的弹性模量	25
表 3-6 掺杂模型的力学指标	26
表 3-7 REYSZ 材料的熔点(K)和德拜温度(K)	28
表 3-8 REYSZ 陶瓷材料的声子速率(m/s)和最低热导率(W/m·K)	29
表 4-1 表面模型的表面能	34
表 4-2 界面模型 Griffith 断裂能	34
表 4-3 模拟 CMAS 的组成成分	35
表 4-4 所标记区域的化学组成 (wt.%)	41
表 4-5 REYSZ 陶瓷材料的热导率(W/m·K)和热膨胀系数	42
表 5-1 抗 CMAS 性能预测模型预测结果的准确性评价	47
表 5-2 弹性模量预测模型预测结果的准确性评价	51

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

尖端航空推进系统凝聚了现代工业体系的顶尖技术成果，其设计生产能力已成为评判一国先进制造产业综合实力的核心标准，被全球工程界誉为制造业金字塔顶端的璀璨瑰宝^[1]。研究表明，当温度每提升 100 K，发动机推重比可增加约 15%，热效率提升幅度达 3-5 个百分点。然而，热端部件的服役温度已经普遍突破现有高温合金材料的承温极限，以主流第三代单晶高温合金为例，其长期服役温度上限约为 1100 °C^[2]，而先进发动机涡轮前端温度已达 1950-2050 K^[3]。在此背景下，发展新型热障涂层体系、创新冷却结构设计以及开发超高温陶瓷基复合材料，已成为突破现有材料极限、实现航空动力跨越式发展的必然技术路径。

为应对航空发动机涡轮前端温度的不断提高，美国最早 1953 年提出热障涂层概念，通过在涡轮叶片上覆盖一层特殊的陶瓷材料，减少涡轮结构在极端高温下的损伤，从而保护发动机在高负荷运转时不会因过热而损坏。其核心原理是通过陶瓷面层的低热导率特性与金属粘结层的抗氧化特性协同作用，在高温合金基体与高温燃气间构筑梯度热阻屏障。1972 年该技术实现工程化突破，在 J-75 涡喷发动机高压涡轮叶片上完成首次装机验证^[4]。现代热障涂层体系已发展成为包含钇稳定氧化锆陶瓷层、MCrAlY 金属粘结层以及热生长氧化物（Thermally Grown Oxide, TGO）层的多层复合结构。工程实践表明，0.3-0.5 mm 厚度的标准热障涂层可使基体合金表面温度梯度达到 300-400 K，实现大修间隔周期延长传统部件的 3.2 倍^[5]。从技术经济性角度分析，热障涂层单位热防护成本仅为高温合金材料升级 12%-15%，且无需改变核心结构设计，在实现同等降温效果时全寿命周期成本降低 40%-60%^[6]。基于其战略价值，美国《国家先进制造战略规划》、欧盟《洁净天空 2030》及我国《两机专项》都把 TBCs 技术作为航空发动机的三大核心保护技术之一，并设立专项开展极端环境长寿命 TBCs 的研发攻关^[7,8]。

近四十年来，作为一种先进的表面防护技术，TBCs 已在能源动力系统、航空推进装置及高温工业装备中实现规模化工程应用，然而在极端热力耦合工况下，涂层易发生相变诱导的退化失效或界面剥离现象，导致基底合金暴露于高温氧化环境并形成局部过热区，引发高温蠕变和热机械疲劳的协同损伤，严重威胁航空

发动机高压涡轮组件的结构完整性与服役安全性^[9]。随着第四代涡扇发动机涡轮前端温度突破 2000 K 阈值，TBCs 体系正面临钙镁铝硅酸盐（Calcium-Magnesium-Alumino-Silicates）腐蚀这一关键失效模式的严峻挑战。为保障 TBCs 在高温环境下的长效防护性能，需要揭示其失效动力学机制，建立多尺度损伤演化模型，并通过材料基因工程方法开发具有梯度热膨胀系数匹配和抗 CMAS 腐蚀特性的新型稀土锆酸盐基涂层体系。

1.2 热障涂层技术的发展及现状

1.2.1 热障涂层系统

TBCs 是陶瓷/金属复合体系的先进表面工程技术，其通过低热导率陶瓷层与抗氧化金属粘结层的协同作用，使镍基高温合金部件在超过其固相线温度 300-500K 的极端环境下实现安全服役。如图 1-1 所示，典型 TBCs 体系由镍基单晶高温合金基体、热生长氧化物层、金属间化合物粘结层以及陶瓷隔热层四层功能化结构构成^[10,11]。其中，YSZ 陶瓷层通过钇离子掺杂形成的亚稳态四方相结构，结合氧空位声子散射效应，实现超低径向热导率。在服役过程中，粘结层发生选择性氧化，形成连续 TGO 层，该层作为氧扩散阻挡层可将基体氧化速率降低 2 个数量级。该多层体系通过热膨胀系数梯度设计实现应力协调，但其长期可靠性受限于层间互扩散导致的孔隙及 CMAS 熔体渗透引发的相变失稳。

高温合金基体作为 TBCs 系统的关键承温部件，通过材料优化和结构设计实现热防护功能协同作用。在现代工业领域，镍基和钴基高温合金因其优异的高温性能而广泛应用于各种苛刻的工业环境中，采用以单晶形式或多晶形态存在的定向凝固技术来精确控制合金的微观结构。其内部集成冷却通道可在服役过程中建立 $>300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 的温度梯度，大大提高热端组件的耐热性能^[12]。在多层防护体系中，厚度为 75-150 μm 的 MCrAlY 金属粘结层承担 Al 元素储库功能。当服役温度超过 700 $^{\circ}\text{C}$ 时，该层表面发生选择性氧化生成 1-10 μm 厚的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 热生长氧化物，其晶格氧扩散系数较传统氧化物降低 2-3 个数量级，从而显著抑制基体的渗透^[13]。陶瓷面层作为热障系统的核心功能单元，需同时满足低热导率和高应变容限的双重需求。采用等离子喷涂技术（Atmospheric Plasma Spraying, APS）或电子束物理气相沉积工艺（Electron Beam-Physical Vapour Deposition, EB-PVD），

可以制备出具有孔隙结构的材料,这些结构不仅提供良好的孔隙率以利于空气流通和气体交换,而且由于其独特的晶体形态,能够在一定程度上与材料的基体形成热膨胀系数的梯度匹配关系。这种多尺度结构设计使涂层在热循环过程中能够通过微裂纹偏转和孔隙闭合机制有效耗散热应力,避免界面剥离失效^[14,15]。值得注意的是,热障涂层系统的整体性能并非各层特性的简单叠加,而是受材料-工艺-结构多参数耦合影响。特别是高温合金/TGO/陶瓷层之间的界面互扩散行为,会显著改变各层的相组成和力学性能。

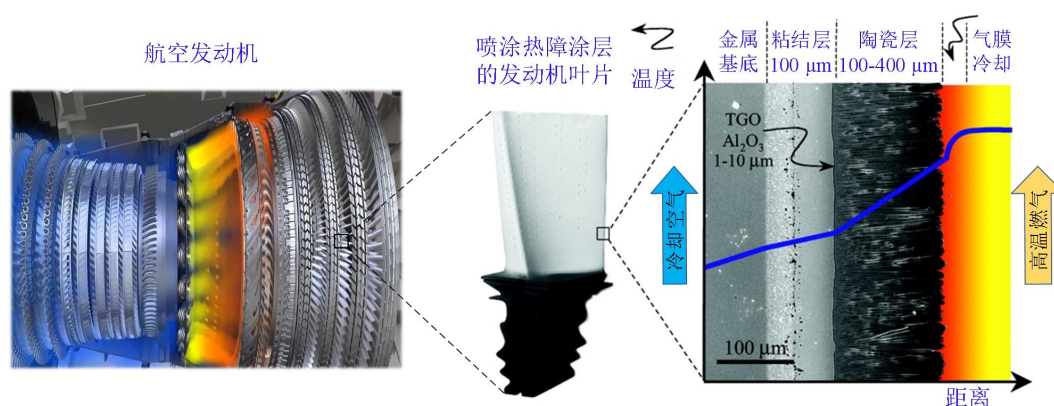


图 1.1 热障涂层系统典型结构及各层特点示意图

1.2.2 热障涂层陶瓷层材料与发展趋势

在严苛的高温腐蚀环境中,理想的 TBCs 陶瓷材料需兼具多重热物理特性与化学稳定性:该种材料需要具有超高熔点、全温域相稳定性、低热导率、良好的抗烧结性能和热膨胀系数等特点^[16]。目前,以锆基材料、烧绿石/荧光型氧化物、钙钛矿型和六铝酸盐等四大类材料为主,其中 YSZ (YSZ,6-8 wt%) 具有优异的综合性能,是目前工业上最为成功的一种材料体系。随着燃气轮机进口温度突破 1600 °C,传统 YSZ 材料在 1200 °C 以上工况出现显著性能衰减——温度每提升 50 °C 将导致涂层寿命呈指数级下降,这一失效机制主要源于材料高温相分解及晶界迁移引发的致密化效应^[17,18]。以 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为代表的烧绿石结构材料展现出超低热导率和卓越相稳定性,其抗烧结性能较 YSZ 提升 3-5 倍,因而被认为是下一代超高温热障涂层的候选材料之一^[19,20]。

本文以氧化锆基热障涂层的高温性能优化为切入点,探讨稀土掺杂的改性机制。通过在 YSZ 体系中引入稀土元素可显著调控材料微观结构,其中掺杂原子诱导的氧空位缺陷能够增强声子散射效应,进而实现热导率的梯度调控^[21]。值得关注的是,不同稀土元素对材料性能呈现出显著的构效关系:大离子半径掺杂体

系虽能有效降低热导率并提升断裂韧性,但会导致高温相结构失稳^[22,23];而小半径重稀土元素则展现出优异的热稳定性,但力学性能呈现衰减趋势^[24,25]。这种性能的此消彼长促使学界转向多组元协同优化策略,近期开发的 Gd-Yb-YSZ 三元体系在保持 1.2 W/(m·K)超低热导率的同时,将使用温度提升至 1400 °C,但其热膨胀匹配性与抗热震能力仍有待突破^[26-28]。

尽管稀土掺杂技术已推动 YSZ 材料性能的迭代升级,但面对航空发动机涡轮前端温度突破 1800 K 的严苛需求,现有改性方案仍存在系统性局限。值得注意的是,自 Stecura 等学者于 1976 年奠定 YSZ 涂层基础体系以来^[29,30],该材料凭借独特的四方相亚稳结构和综合性能优势,始终占据着 TBCs 领域的主导地位。当前研究虽在新型钙钛矿、磁铁矿等候选材料体系取得进展,但尚未出现全面超越 YSZ 的替代方案。因此,构建多尺度复合结构、发展自适应涂层体系,已成为突破传统材料性能天花板的重要研究方向。

1.3 热障涂层 CMAS 侵蚀问题研究

1.3.1 CMAS 来源及特性

航空发动机技术与 TBCs 材料的失效模式存在明显的代际关联性。早期涡轮发动机因燃气进口温度较低,涂层失效主要表现为异物冲击损伤,其损伤机制主要涉及机械剥落和界面分层^[31]。随着发动机推重比提升至 8-10 级、流量比突破 5:1,涂层服役环境发生质变,进而诱发新型失效模式。1990 年黑鹰运输机在波斯湾任务中出现的非预期涂层失效,首次揭示高温熔渗腐蚀这一突破性现象^[32]。现代航空发动机面临的 CMAS 腐蚀问题,本质上是高温气动环境中硅酸盐颗粒沉积引发的物理化学耦合失效^[33,34]。当颗粒随进气流量进入燃烧室后,其熔点低于涂层表面温度,导致快速熔融形成玻璃相渗透前沿。尽管地域性差异会导致 CMAS 成分波动,但这些沉积物主要由四种关键的氧化物构成: CaO、MgO、Al₂O₃ 和 SiO₂。除此之外还包含一些稀有元素,如 Ni、Ti、Fe、Zr、Na 等,因此被定义为钙镁铝硅酸盐 (Calcium-Magnesium-Alumino-Silicates),简化为 CMAS^[35,36]。

尽管 CMAS 在不同地域环境下表现出独特的化学行为和物理特性,但这些差异并不影响其固相线的温度范围,与第四代航空发动机热障涂层表面工作温度

形成热力学耦合^[37]。这种温度匹配性导致 CMAS 在涂层表面发生部分熔融，生成低粘度非晶态硅酸盐熔体。实验研究表明，当熔体动态粘度低于临界值且润湿角 $\theta < 90^\circ$ 时，毛细渗透驱动力将主导熔体沿涂层微结构的侵入过程^[38,39]。而 EB-PVD 涂层的柱状晶间隙虽能延缓初期渗透，但柱状晶的纵向各向异性会导致熔体优先沿晶界形成纵向渗透带。随着第六代发动机设计温度突破 1500 °C 阈值，温度每升高 100 °C，熔体渗透深度增加约 2.5 倍，涂层寿命衰减速率提升 3-4 倍^[39]。在这种发展趋势下，新一代 TBCs 的跨尺度组织设计要求更加苛刻。需在纳米尺度调控晶界化学、微米尺度构筑抗渗屏障、宏观尺度优化热梯度分布，形成多级 CMAS 防护体系。

1.3.2 CMAS 对热障涂层的损伤机理

(1) 热机械损伤机理

在发动机低温运行阶段，高速硅酸盐颗粒的机械冲击效应占据主导，其动能密度可达 10^4 J/m^2 量级，引发涂层表面致密化层形成与冷却气孔堵塞，导致局部隔热失效和热通量异常升高^[40,41]。当涡轮前端温度突破 1250 °C 时，沉积物发生熔融形成硅酸盐熔体，在毛细管压力驱动下，以 0.5-2 mm/min 的渗透速率侵入涂层内部孔隙网络。孔隙率作为关键结构参数，其演变直接影响涂层的应变容限和等效热导率。熔体渗透深度与孔隙直径的平方根呈正相关，当冷却过程中熔体结晶形成热膨胀系数失配的玻璃相时，将产生高达 200 MPa 的拉应力。这种应力集中效应在热循环载荷下引发裂纹形核，并通过裂纹扩展最终导致涂层的分层剥落失效^[42,43]。数值模拟显示，CMAS 渗透区域的有效杨氏模量提升约 40%，但断裂韧性下降达 60%，这种刚柔失衡现象成为涂层过早失效的核心诱因^[44,45]。

(2) 热化学损伤机理

除热-力耦合损伤外，CMAS 与涂层材料的界面化学交互作用具有更严重的失效诱导效应。在 1350 °C 高温环境下，熔融 CMAS 与 YSZ 陶瓷层的界面反应能产生原子互扩散通量，其中 Y^{3+} 的扩散激活能显著低于 Zr^{4+} ，导致晶界处形成厚度约 2-5 μm 的贫钇区域^[46,47]。这种元素偏析使得亚稳四方相氧化锆的稳定性窗口收窄，当 Y 含量降至 5 mol% 以下时，相变驱动力超过 200 J/mol，诱发 3-5% 的体积膨胀并产生超过 1 GPa 的剪切应力，这成为表层剥落的主要诱因^[48-49]。当熔体冷却至固相线温度时，贫 Y 型氧化锆作为初生相析出，其单斜相含量较原

始涂层提升 60%-80%^[50-52]。值得注意的是, CMAS 渗透至陶瓷层/粘结层界面时, 与 Al_2O_3 -TGO 发生原位反应生成 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 钙长石相, 其热膨胀系数与基体合金 ($14\times 10^{-6}/\text{K}$) 的失配度达 54%, 界面结合强度由此下降 40%-60%^[53,54]。

1.4 热障涂层 CMAS 防腐技术与发展趋势

CMAS 对涂层的损伤机制具有显著多因素依赖性, 热机械损伤主要源于熔体渗透引发的涂层本征特性改变, CMAS 熔体通过毛细作用渗透至孔隙结构后, 导致涂层等效热导率上升和应变容限下降。而热化学损伤则与材料高温反应活性直接相关, 主要表现为 Y^{3+} 的选择性溶出和 $\text{t}\rightarrow\text{m}$ 相变诱导的体积膨胀^[55,56]。因此, 提升涂层抗 CMAS 性能需同步实施熔体渗透阻滞和界面反应抑制双重策略。针对这一挑战, 当前技术发展聚焦于构筑反应型防护体系——通过材料设计实现熔体侵蚀的动态调控。其核心机理在于: 基于熔体-涂层的界面化学反应动力学调控, 诱导生成具有热力学稳定性的阻隔层, 该反应层孔隙封堵效率可达 85%以上, 同时降低熔体润湿角至 75° 以下, 实现渗透路径的物理阻断。一方面对 YSZ 体系进行功能化改性, 如通过稀土梯度掺杂优化元素扩散势垒, 使反应产物层厚度控制在 10-20 μm 理想区间; 另一方面开发新型反应型陶瓷体系。

(1) 改性 YSZ 材料

在抗 CMAS 腐蚀防护技术发展, YSZ 材料因其优异的综合性能成为功能化改性的重点^[57]。Darolia 团队^[58]于 2002 年率先构建 Al_2O_3 /YSZ 复合涂层体系, 实验证实该体系在 1300 $^\circ\text{C}$ /100 h 工况下熔体渗透深度降低 65%, 但其防护机理长期未获合理解释。基于此, Aygun 等^[59]通过溶液前驱体等离子喷涂技术实现了 Al_2O_3 与 TiO_2 的共掺杂改性, 研究发现熔体中 Al^{3+} 浓度在 30 分钟内快速提升至 12 wt.%, 驱使硅酸盐熔体成分从 CaSiO_3 向 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相区迁移, 同时 Ti^{4+} 作为形核催化剂将结晶活化能降低至 210 kJ/mol, 促进致密钙长石阻挡层的快速形成^[60]。当前研究多聚焦于静态炉内腐蚀评估, 对热循环工况下的力学性能演化仍缺乏系统性数据。在众多改性体系中, Y_2O_3 稳定化氧化锆因兼具亚稳相结构和可控反应活性, 展现出独特优势。其防护机理源于熔体侵蚀过程中形成的 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 界面层, 该层具备优异的抗热震性能, 使渗透深度控制在 50 μm 以内^[61,62]。

(2) 新型耐 CMAS 腐蚀热障涂层材料研发

在抗 CMAS 腐蚀材料体系研究中，稀土锆酸盐因其独特的界面反应动力学特性展现出显著优势^[63-65]。这类材料通过熔体-陶瓷的化学交互作用，触发溶解-再结晶动态过程，最终形成由稀土磷灰石和萤石结构相构成的复合阻隔层^[66]。实验表明，在 1250 °C 工况下， $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 材料与 CMAS 反应形成的保护层厚度仅为传统 YSZ 的 1/3，且熔体渗透速率可降低至 0.15 mm/h。这种性能差异源于稀土离子的半径效应，当掺杂半径较大的 Gd^{3+} 时，形成的磷灰石晶格畸变能提升至 1.8 eV，显著抑制熔体扩散；而半径较小的 Yb^{3+} 则通过加速结晶动力学使阻隔层致密度提升至 92%^[67]。其他候选材料体系的研究同样揭示出性能平衡的挑战。当前研究证实，单一材料体系难以满足抗腐蚀与力学性能的双重要求，而基于机器学习的成分设计和高熵陶瓷开发（如 $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ）正成为突破性能瓶颈的新方向^[63]。

1.5 本文研究内容

本文聚焦于热防护涂层体系抗 CMAS 侵蚀机理优化，通过抑制熔融介质渗透与强化高温环境化学惰性双重策略，实现表面防护层耐蚀性能突破，最终构建兼具耐久服役特性与优异 CMAS 抗性特征的新一代 TBCs 防护系统。在前期工作基础上，选择耐 CMAS 腐蚀性能优异的涂层材料，揭示其在高温环境下的作用机理。建立热-力性能映射分析模型，在此基础上，通过对比分析不同材料的耐高温腐蚀性能，来设计相应的 TBCs 系统。在此基础上，基于对 CMAS 腐蚀机制的认识，结合对涂层材料与服役行为的相关性研究，采用基于第一性原理的理论方法，发展一种新型的耐 CMAS 侵蚀 TBCs 体系，提高其在恶劣环境中的耐久性和可靠性。如图 1-2 所示为本论文研究工作的逻辑框图，各章节内容按技术成熟度递进排列如下：

（1）第 1 章对本课题的研究意义和背景进行阐述，然后对 TBCs 在航空发动机热端部件上的重要作用进行的论述，并提出相应的解决方案。接着，简述 TBCs 体系研究现状和发展方向，针对目前 YSZ 热障涂层在苛刻、复杂的服役条件下，尤其是在高含量的硅酸盐颗粒物环境下极易发生失效，针对其在服役过程中发生的 CMAS 破坏形态和作用机制开展研究。通过分析 CMAS 来源、损伤机理及现有防护技术的局限性，提出通过多元稀土元素掺杂改性开发新型抗 CMAS

腐蚀涂层的研究目标。本章还明确论文的研究框架，包括材料设计、第一性原理计算、实验验证及机器学习辅助性能预测等内容，为后续研究奠定理论基础。

(2) 第 2 章探讨研究工作所依赖的理论基础和计算方法。首先详尽阐述第一性原理计算的基本原理及其核心近似方法，这些方法为理解材料的微观结构和性质提供强有力的工具。其次，转向机器学习技术在材料科学领域的应用，揭示机器学习算法如何从大量实验数据中提取有用信息，从而构建出可靠的模型。此外，本章节还详细介绍模型构建过程中的关键步骤，如特征选择、超参数调整等。

(3) 第 3 章通过第一性原理计算，系统评估 La、Sm、Nd 等稀土元素掺杂对 YSZ 材料抗 CMAS 腐蚀性能的影响。建立非晶 CMAS 与涂层界面模型，计算表面能、Griffith 断裂能及润湿角，发现 NdYSZ 具有最低表面能和断裂能，抗润湿性最佳。同时，分析掺杂体系的晶格稳定性、弹性模量、热导率及热膨胀系数，证明 NdYSZ 综合力学与热力学性能最优，具备替代传统 YSZ 的潜力。

(4) 第 4 章本章通过实验与理论计算相结合，研究多元稀土元素掺杂热障涂层 (REYSZ) 的抗 CMAS 腐蚀行为及热力学性能。研究结果表明：通过第一性原理计算发现，REYSZ 的表面能 (3.10354 J/m^2) 和 Griffith 断裂能 (6.463 J/m^2) 均显著低于传统 YSZ (分别为 3.33415 J/m^2 和 8.218 J/m^2)，表明其界面稳定性更高，抗润湿性更强。恒温腐蚀实验进一步验证，随着稀土元素掺杂量从 0% 增至 30%，CMAS 渗透深度降低 44.1% (从 $1200 \mu\text{m}$ 降至 $670.8 \mu\text{m}$)，30%REYSZ 表现出最优的抑制熔体渗透能力。第一性原理计算预测，REYSZ 的晶格声子热导率 ($2.267 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 和最小热导率 ($2.165 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 均低于 YSZ，同时热膨胀系数 ($7.593 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 更高，表明其兼具优异隔热性能与热匹配性，适合作为新型热障涂层材料。

(5) 第 5 章创新性地将机器学习与第一性原理计算结合，构建抗 CMAS 性能和弹性模量预测模型。采用 BP 神经网络和极限学习机，通过 5 折交叉验证评估模型性能，结果显示 ELM 预测精度更高。此外，基于成分特征训练的模型成功预测稀土掺杂材料的杨氏模量和剪切模量，为高通量材料设计提供高效工具。

(6) 第 6 章为本文的研究结果，并对未来的研究方向进行展望。

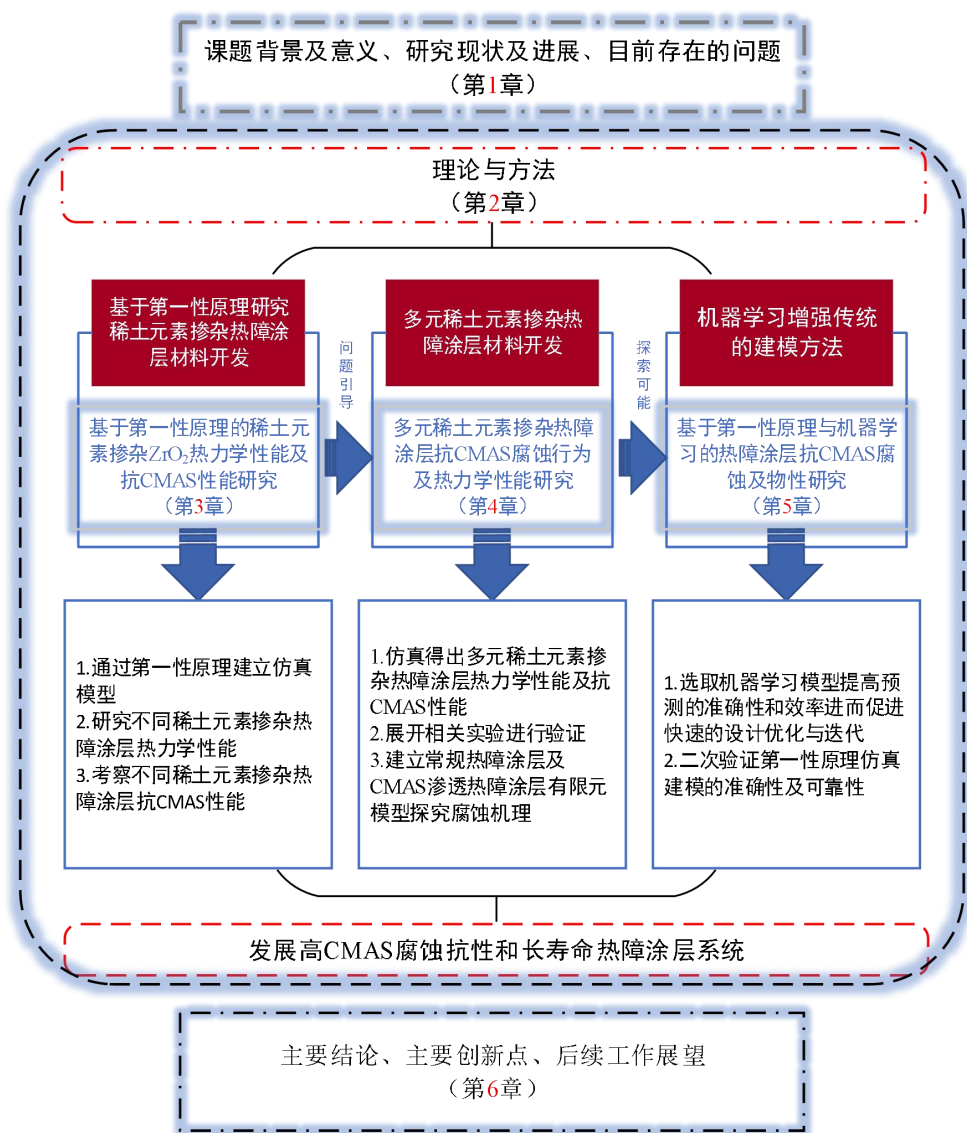


图 1-2 论文逻辑框架图

第 2 章 理论与方法

2.1 引言

基于量子力学的第一性原理计算方法，无需依赖预设模型或经验参数，便可直接通过求解多体薛定谔方程揭示材料的本征特性。该方法的核心在于构建精确的赝势波函数，通过 Kohn-Sham 方程的迭代计算，从而实现对材料基态电子结构的精确描述。本研究所使用的机器学习样本数据源自第一性原理计算得到，为了更好地理解数据的理论基础，在本章中将首先对第一性原理计算进行简要介绍。

2.2 第一性原理方法

2.2.1 薛定谔方程

作为量子力学理论体系的核心方程，薛定谔方程自 1926 年由 Erwin Schrödinger 提出以来，始终是理解微观世界的基本范式。该方程的革命性突破体现在：采用微分方程的方法，准确地描述微粒子波函数的演变过程。其数学表述 $H\Psi=E\Psi$ 揭示的深刻内涵在于：在构造哈密顿算子 H 之后，通过对特征方程的求解，可以得到该系统的稳态波函数 Ψ 。由此解析出能谱特征及电子密度分布等关键物理参数。当前计算技术已实现从静态基态向动态激发态的拓展，如含时密度泛函理论可模拟载流子弛豫过程，而 GW 近似将带隙计算误差从 LDA 的 50% 降低至 5% 以内。薛定谔方程衍生的计算范式，正推动着从半导体异质结到拓扑量子材料的前沿探索^[68]：

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = \frac{i\hbar}{2\pi}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2-1)$$

其中 H ， $\Psi(\vec{r})$ ，和 E 分别为哈密顿量，波函数以及本征能量， r 通常作为电子的位置坐标， $\hbar$ 标识普朗克常量。

2.2.2 Born-Oppenheimer 近似

Born-Oppenheimer 近似^[69]借助分离核-电子自由度的方式，让多体量子体系具备可计算性。其核心假设是基于质量差异所引发的动力学时间尺度分离而产生的。当研究原子核的性质时，电子的快速动态会被视作一种平均化的背景电荷分布，进而可以忽略电子具体的空间分布情况。在这种近似下，忽略电子的详细分

布，从而简化复杂体系电子状态的计算，原子核的哈密顿量可以单独表示为：

$$H_n = -\sum_I \frac{h^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi \epsilon_0 |R_I - R_J|} + U_{en}(R) \quad (2-2)$$

2.2.3 Hartree-Fock 近似

Hartree 近似方法^[70]作为量子化学领域的一项基本方法，在相关研究中发挥着重要作用，其能够输出相对精确的计算结果。每个电子的初始形态都可以用一个波函数 $\varphi_i(r_i)$ 来描述。多电子体系中，每一种波函数的独立变量都是独立的，因此，其总的波函数 Φ 可以表示为这 n 个单个电子的波函数的连积形式：

$$\Phi(r) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \cdots \varphi_i(r_i) \cdots \varphi_n(r_n) \quad (2-3)$$

在量子力学的基础理论中，Fock 对 Hartree 近似进行重大的改进。他不仅延续并深化该方法的应用，而且还创造性地引入 Slater 行列式。确保其多电子波函数能够满足泡利不相容原理，即在有限温度下，不可能存在两个电子占据同一能级的情况。为验证这一点，Fock 提出一种新的数学表达式，使单电子波函数能够满足交换反对称性：

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_2(q_1) & \cdots & \varphi_n(q_1) \\ \varphi_1(q_2) & \varphi_2(q_2) & \cdots & \varphi_n(q_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_1(q_n) & \varphi_2(q_n) & \cdots & \varphi_n(q_n) \end{vmatrix} \quad (2-4)$$

2.3 密度泛函理论

2.3.1 Hohenberg-kohn 定理

密度泛函理论，作为量子力学中的一项核心技术，提供一种强有力的方法来描述和预测原子、分子乃至固体材料的基态性质。它的核心理念是利用粒子数密度这一概念来刻画电子在物质内部的分布情况，从而可以对这些复杂系统进行准确的物理性质预测。这种理论不仅仅局限于传统意义上的原子，还包括分子和固体材料等更为复杂的体系。其将电子视为非均匀分布的粒子，并揭示它们之间相互作用的规律。在给定的局域势 $V(r)$ 条件下，通过运用多体波函数方法，就可以计算出多电子系统的能量泛函 $\rho(r)$ 。具体而言，能量泛函 $E[\rho]$ 可以通过以下方式来表达^[71]：

$$E[\rho] = F[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{N-N} \quad (2-5)$$

$$F[p] = T[p] + E_{e-e}[p] = T[p] + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{p(r)p(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[p] \quad (2-6)$$

2.3.2 Kohn-Sham 方程

在探讨电荷密度函数以及动能泛函的构建时, Kohn 和 Sham^[72]针对这一问题提出创新的解决方案。他们认为, 一个有效的方法是通过构造一个由 N 个互不相互作用的单粒子波函数组成的电荷密度函数来实现。具体来说, 系统的电荷流密度函数不是直接由粒子本身的物理特性所决定, 而是可以通过将这些单粒子波函数进行平方相加得到:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2-7)$$

在此理论框架之上, 引入一个名为 $T_s[\rho(r)]$ 的非相互作用粒子群的动能泛函来代替那些具有相互作用的粒子所固有的动能泛函 $T[\rho(r)]$ 。这种转变不仅仅是形式上的简化, 它还涉及到对物理系统中复杂关联作用的深刻理解, 通过将这些复杂的关联效应纳入到一个更加普遍适用的交换关联泛函项 $E_{xc}[\rho(r)]$ 中, 可以更加灵活地描述和分析粒子之间的复杂相互作用:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \phi_i(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) \quad (2-8)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}[\rho(r)] \right\} \Phi_i(r) = e_i \phi_i(r) \quad (2-9)$$

2.3.3 交换关联泛函

在理论物理和量子场论的复杂世界中, $E_{xc}[\rho]$ 作为电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的泛函, 代表电荷在空间中的分布情况。然而, 由于电荷密度分布极其复杂, 以至于找到一个能够精确描述这一现象的泛函表达式几乎是不可能的。尽管如此, 在实践应用中, 通过采用局域密度近似方法, 可以将电荷密度视为一个局部区域内的特定值, 从而简化泛函的计算。而广义梯度近似则提供一种更为灵活的途径, 考虑到更广泛的电荷空间分布, 从而获得更为贴近真实情况的泛函表达式。

(1) LDA 方法

局域密度近似, 作为一种简洁而高效的理论工具, 它的设计初衷是为便于处

理复杂的量子化学问题。这项技术最初由著名的物理学家 W.Kohn 与 L.J.Sham 共同提出。在这个近似模型中，处于某个特定位置的电荷所拥有的交换关联能并不会受到周围环境的影响，而是仅与该区域内电荷密度的大小有关。这种方法不仅为理解电中性粒子间的交互作用提供有力的支持，而且还为研究者们提供一种定量描述电荷分布的方式。

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (2-10)$$

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{xc}^{unif}[\rho(r)] \quad (2-11)$$

对应的交换关联势简化为：

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta[\rho(r)]} = \varepsilon_{xc}^{unif}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}^{unif}[\rho(r)]}{d\rho(r)} \quad (2-12)$$

(2) GGA 方法

LDA 方法的核心思想是利用局域密度的概念来处理非局域 $Exc[\rho]$ 。具体来说，它通过一种类似于梯度下降的方法来计算 $\rho(r)$ 与 $Exc[\rho]$ 的关系，从而能够在—个更为精确的层面上分析电荷分布的不均匀性如何影响 $Exc[\rho]$ 的值。这种方法的优势在于它提供一种量化电荷分布不均匀性的手段，进而有效提高计算的准确性和可靠性。与此同时，GGA 方法则专注于密度一级梯度的贡献对 $Exc[\rho]$ 产生的影响。这种方法并不直接涉及到局域密度的概念，而是更多地依赖于整体密度的变化趋势。 $Exc[\rho]$ 的表达式可以被看作是由多个变量组成的函数，这些变量反映电荷分布的不同特征，包括但不限于局部密度、全局密度以及其他相关因素。

$$E_{xc}(\rho) = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] \quad (2-13)$$

2.4 机器学习流程及算法

机器学习属于典型的多学科相互交叉的领域，从本质上来说，机器学习是借助大量的数据以及特定的算法规则，让计算机能够自主地对人类的学习过程进行模拟，并且可以通过持续学习数据来提升自身性能，进而做出智能决策的一种行为。相较于传统计算范式，机器学习成功实现从人工特征工程到端到端学习的范式跃迁。随着 Transformer、扩散模型等新型架构的持续突破，其正在重塑科学发现与技术创新的方法论体系，推动人工智能向通用化、自主化方向演进。未来

发展方向将聚焦于因果推理、神经符号系统等前沿交叉领域，持续拓展机器认知的边界。

2.4.1 机器学习流程

机器学习与材料科学的融合为材料设计、特性预测、新材料研发以及制备工艺优化提供新的解决方案^[73]。二者的深度融合形成数据-知识-设计闭环范式，针对不同的目标任务可选择性的采用回归、分类和聚类等一些常用的机器学习模型算法来完成对目标材料物化特性、结构特征等的筛选和预测。机器学习步骤为：

第一步，数据获取。获取多源异构数据的方式有很多，可以是实验数据或理论计算的数据、也可采用各大材料数据库的数据以及文献中使用的数据等。

第二步，特征工程与降维，又被称为数据清理或数据处理。对数据进行标准化、归一化等操作，将数据转换为适合机器学习算法处理的形式，确保不同特征之间具有可比性。对于监督学习问题，需要对数据进行标注，即确定输入数据对应的目标值或标签。往往收集到的原始数据集或多或少都会存在数据的缺失以及不平衡等问题，为保证最终结果的稳定性，必须通过一些数据预处理的手段如归一化、独热编码等手段来提高数据的质量。

第三步，模型构建与优化。将预处理和特征工程后的数据分为训练集和验证集，使用训练集对选定的模型进行训练。通常将预处理后的原始数据集分割为训练集和测试集两个部分，比例一般取 3:1。

第四步，验证与可解释性分析。使用验证集对训练好的模型进行评估，根据评估指标来判断模型的性能是否满足要求。如果模型性能不满足要求，可以对模型进行调优，如调整模型的超参数、改变模型结构、增加数据量等，然后重新进行训练和评估，直到模型性能达到满意的效果。

第五步，结果预测。使用模型评估中性能最好的算法来对未知数据的结果进行预测，得到最终的输出数据集。

2.4.2 机器学习常用算法

在机器学习中，有监督学习（Supervised learning）、无监督学习（Unsupervised learning）和增强学习（Reinforcement Algorithms）三大类。有监督学习技术是目前国内外研究最多的一种机器学习方法，按照输出结果的类型，有监督学习可以被分为类别问题和回归问题^[74]。其中，最常见的回归方法有：支持向量机回归，

梯度上升回归，随机森林，岭回归等。

随机森林 (Random Forest, RF) 是一种综合分类器，利用多种模型提高预测效果，在此基础上，建立大量的决策树，并利用自举样本的方法对每个样本进行训练。该算法只在一个随机变量的量子集合中进行搜索，从而在各个结点上得到分块。为进行分类，将输入矢量输入到每个树中，每个树代表一个类别，RF 会选出得分最高的类别。在分组问题上，引入一种少数服从多数的表决方式。在回归分析中，提出对全部决策树进行均值化的思路。

朴素贝叶斯 (Naive Bayes, NB) 模型是建立在贝叶斯理论上的一种典型的概率分类方法。根据概率模型的精确性质，NB 分类器可以在监督学习环境下非常有效地训练。在给定类的情况下，当某个特性与其他特性之间不存在依赖关系时，它被视为最优分类器，能处理多分类任务。在小型数据上运行良好，并且支持增量计算，特别是在数据引起内存溢出的情况下，可以批量进行增量训练。该方法通常对数据丢失不敏感，而且算法本身也很简单。虽然简单，但在很多领域被证明是一个成功的分类器，如文本分类、欺诈检测，不过存在样本特征独立性的假设，对于特征有关联的样本会得到不好的效果。

支持向量机 (Support Vector Machines, SVM) 作为一种针对模式识别问题的强有力的分类算法，它可分析数据并识别模式以便于进行分类。这里的思想是通过最大化这两个类的最近点之间的边界来找到两个类之间的最佳分离超平面。支持向量机是根据数据在其原始域中是否可以被线性分离来对数据进行分类的。当数据在超平面上的原域不可分时，可以将其投影到高维希尔伯特空间中。SVM 一般用于解决小样本问题，可很好的处理高维数据，最终得到模型泛化能力比较强。

2.4.3 机器学习在材料科学领域的应用

从 21 世纪起，量子理论逐渐进入到物理学家的研究范围内，量子化学与量子物理在这一个世纪里纷纷取得卓越进展。薛定谔方程对于描述分子的电子结构和化学键起着重要作用，为发展量子技术和量子计算提供理论支持^[75]。近几十年计算机领域的进步，也推动统计学与其他数据学科的发展，以机器学习 (Machine learning, ML) 为代表的人工智能技术是一种统计学与计算机科学等多学科结合的技术门类。机器学习在材料科学领域有着广泛且重要的应用，并产生深远影响。

它可用于材料性能预测，涵盖力学、热学、电学等性能方面，依据材料成分、微观结构等信息预估相应指标，助力筛选符合要求的材料。在材料设计与优化上，能指导成分调整以及微观结构设计，实现性能提升。还可助力新材料发现，从海量材料体系中筛选潜在材料，探索未知材料特性，提高研发效率。同时，在材料失效分析中，可预测服役寿命、诊断故障原因，便于维护和改进。此外，机器学习能优化实验流程，确定最佳实验参数，快速处理并分析大量实验数据，挖掘规律以辅助研究人员得出有用结论，极大推动材料科学领域的发展。

2.5 本章小结

本章系统阐述第一性原理计算方法的理论基础及其与机器学习技术的融合理论框架。第一性原理方法以量子力学为核心，通过求解多体薛定谔方程直接揭示材料本征特性，其关键在于精确构建赝势波函数与迭代求解 Kohn-Sham 方程。机器学习方法则通过数据驱动范式突破传统计算瓶颈，其流程涵盖数据获取、特征工程、模型构建与验证分析。这种跨尺度融合不仅提高材料研发效率，更推动量子化学与人工智能的深度交叉，为揭示材料构效关系、探索未知量子态开辟新路径。未来，随着神经符号系统、因果推理等前沿技术的发展，这一融合范式有望在动态过程模拟与多尺度建模中取得突破性进展。

第3章 基于第一性原理的稀土元素掺杂 ZrO_2 抗 CMAS 性能研究

3.1 引言

TBCs 通过将具备低热导特性与优异耐高温性能的陶瓷材料与金属基体复合,显著降低燃气轮机高温部件的工作温度,从而突破高温合金材料熔点限制,保障其在超高温工况下的长期服役稳定性。针对涡轮设备不断攀升的服役温度需求,传统氧化钇稳定氧化锆体系已难以满足极端环境下的性能要求。本研究提出稀土元素掺杂改性的策略,通过材料基因组工程方法开发兼具抗熔融硅酸盐腐蚀与优异隔热特性的新一代涂层材料。本文采用密度泛函理论计算方法,构建从原子尺度预测材料性能的计算模型,以氧化锆基材料为研究对象,系统探究不同稀土掺杂对材料本征特性的调控机制。通过建立多参数评价体系,从热力学稳定性、抗腐蚀能力、热膨胀匹配性、导热系数、力学性能等维度对候选材料进行综合评估。特别针对 CMAS 腐蚀动力学过程,构建包含界面反应与元素扩散的微观模型。理论计算与实验验证表明,基于材料基因工程理念构建的跨尺度计算筛选平台,能够有效预测稀土改性材料的服役性能参数。

3.1.1 新型热障涂层材料开发

随着 TBCs 系统的发展,虽然不断有新的材料出现,但是相对于氧化钇稳定氧化锆的性能进行比较研究始终具有重要参考价值。研究表明,YSZ 陶瓷在热循环、抗腐蚀等方面仍然具有明显的优势,这与其特有的相结构特点有关,沉积态 YSZ 中占据主导的亚稳四方相采用相变增韧机理,赋予涂层优异的断裂韧性与抗热震性能,这也使得该相态被视为长寿命涂层的理想选择。然而,当服役温度突破 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阈值时,YSZ 体系暴露出因高温相失稳引发的烧结劣化与熔融硅酸盐侵蚀问题,严重制约着涂层防护效能的持续发挥。如何实现四方相结构稳定性的维持与耐高温和抗腐蚀性能的同步提升,成为当前技术攻关的核心难点。材料改性研究指出,稀土元素掺杂策略展现出多维调控潜力:利用大半径稀土阳离子(La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Gd^{3+})可以有效地抑制高温烧结,而小尺寸的元素掺杂可以增强其相稳定性^[76];通过原子尺度模拟证实,选择大质量稀土元素可显著降低涂层

热导率^[77,78]；此外，该技术路径对力学性能及 CMAS 腐蚀抗性均具有正向调控作用。值得注意的是，基于 YSZ/氧化锆基体的材料设计具有独特优势：一方面，其晶体结构与现有涂层体系具有天然兼容性，有利于解决多层界面适配难题；另一方面，通过稀土元素的精准掺杂，可针对性优化 CMAS 抗性、抗冲蚀性能及隔热效率等关键指标^[79,80]。

3.1.2 第一性原理模型建立

本文在前期工作基础上，利用第一性原理方法，结合文献^[81]所报导的四方相氧化锆晶胞参数，构建出四种稀土掺杂超晶胞模型，即：YSZ($\text{Y}_4\text{Zr}_{12}\text{O}_{30}$)、LaYSZ($\text{La}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{12}\text{O}_{30}$)、SmYSZ($\text{Sm}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{12}\text{O}_{30}$) 和 NdYSZ($\text{Nd}_2\text{Y}_2\text{Zr}_{12}\text{O}_{30}$) 统称为 (REYSZ) 如图 3-1 所示。为构建精确的稀土掺杂体系，关键在于深刻理解稀土元素的替代位置如何与氧空位形成相关联。当四个正四价锆原子 (Zr^{4+}) 被正三价的稀土原子 (RE^{3+}) 取代时，整个材料系统会展现出特定的电荷性质，这种性质是由电负性所决定的。因此，为确保电荷分布的平衡以及维持其他相关的物理和化学特性，有必要移除晶胞中原有的两个氧原子，这样的操作将导致氧空位的生成，从而在晶体结构中留下一个独特的空间区域。在图 3-1(e)中，可以看到四方相氧化锆晶胞，其核心位置是由一个锆原子所占据。围绕着这个中心锆原子的周围，存在八个不同的氧原子，它们各自处于晶胞的两个邻近位置，即第一近邻位和第二近邻位。随着中心的锆原子被稀土元素替换，氧空位开始倾向并逐渐集中于较大掺杂剂的第二近邻位和较小掺杂剂的第一近邻位。这种空间上的重排和交换，不仅反映稀土元素对氧化锆晶格的影响，而且也展示氧空位分布的独特化学特性。

在本节中使用第一性原理和量子化学程序，利用平面波赝势总能量计算理论研究掺杂模型的晶体结构和弹性性能。采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 势函数，并将其截断能设定为 489.8 eV，自洽场与能量容差的收敛性标准分别设定为 5.0×10^{-4} eV/atom，采用 BFGS 算法，并进行 OTFG 模守恒的拟合。弹性常数由第一性原理计算确定，通过应用一组规定的有限值均质变形，并计算由此产生的应力来优化内部自由度，然后利用弹性刚度常数和相关公式获得材料的弹性模量、泊松比、维氏硬度、平均声速等参数。在建立界面模式的过程中，采用 15Å 的真空膜层厚度。在 Bridge 中，将 K 点格数设为 $4 \times 4 \times 3$ ，以兼顾计算的精确度和计

算量，并对系统较小的基本单元进行计算；K 点的格数在多个原子系统中应取 $2 \times 2 \times 1$ 。

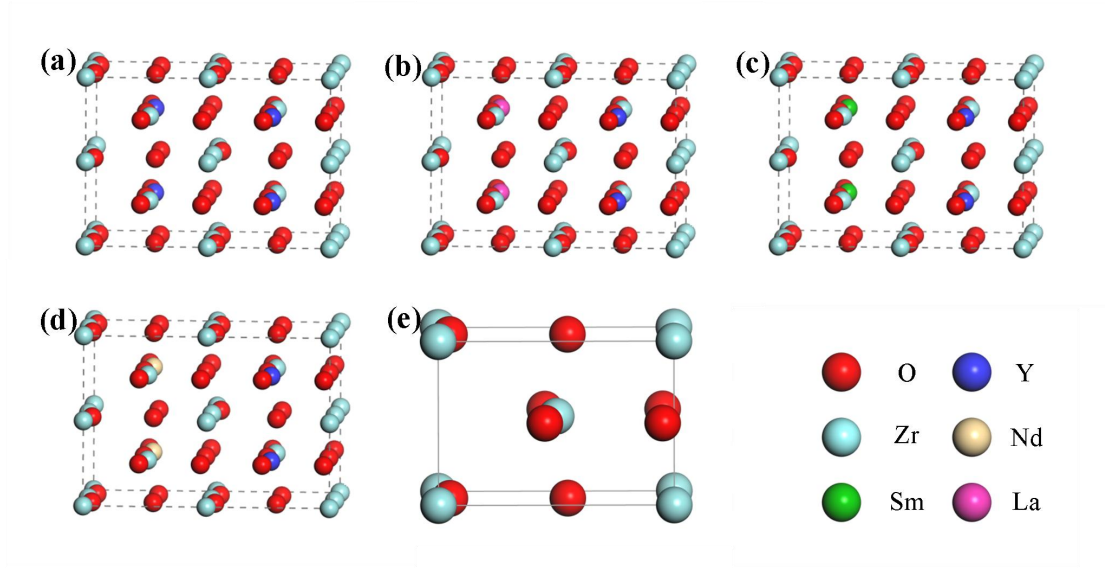


图 3-1 稀土元素掺杂 YSZ 理论计算模型：(a) YSZ 超晶胞；(b) LaYSZ 超晶胞；(c) SmYSZ 超晶胞；(d) NdYSZ 超晶胞；(e) 四方相 ZrO₂ 基础晶胞

3.2 抗 CMAS 腐蚀热障涂层成分的第一性原理计算及性能预测

作为 TBCs 抵抗钙镁铝硅酸盐侵蚀的关键因素，其组分结构的优化设计是目前涂层技术创新的重要方向^[82]。研究表明，材料表面与熔融硅酸盐的润湿行为是影响 CMAS 渗透动力学的核心影响要素，优异的疏水润湿特性可有效降低液态 CMAS 在高速气流作用下的界面粘附强度，进而提升涂层的自清洁能力。本文以理论计算为基础，通过定量表征 Griffith 断裂能和表面能两个维度的参量，构建耐润湿性能微观准则。在此基础上，通过构建抗 CMAS 侵蚀模型，获得两种能量，并通过调节掺杂种类和配比，定量地计算该材料的抗 CMAS 腐蚀能力。如图 3-2 所示为 CMAS 腐蚀理论计算模型，基于自主研发的 CMAS 粉体组分分析 $\text{Ca}_8\text{Mg}_1\text{Al}_4\text{Si}_{10}$ ，本研究构建简化的 CMAS 理论模型。该材料在发动机高温工况下呈现熔融特性，当温度降至熔点以下时则通过快速凝固形成玻璃相。为研究其高温特性，采用分子动力学模拟方法对体系进行分步处理：首先在 1550 °C 温度下对非晶模型实施弛豫处理以确保熔体结构稳定性，随后在 1300 °C 目标温度下进行二次弛豫，最终获得具有热力学平衡特性的 CMAS 非晶结构。

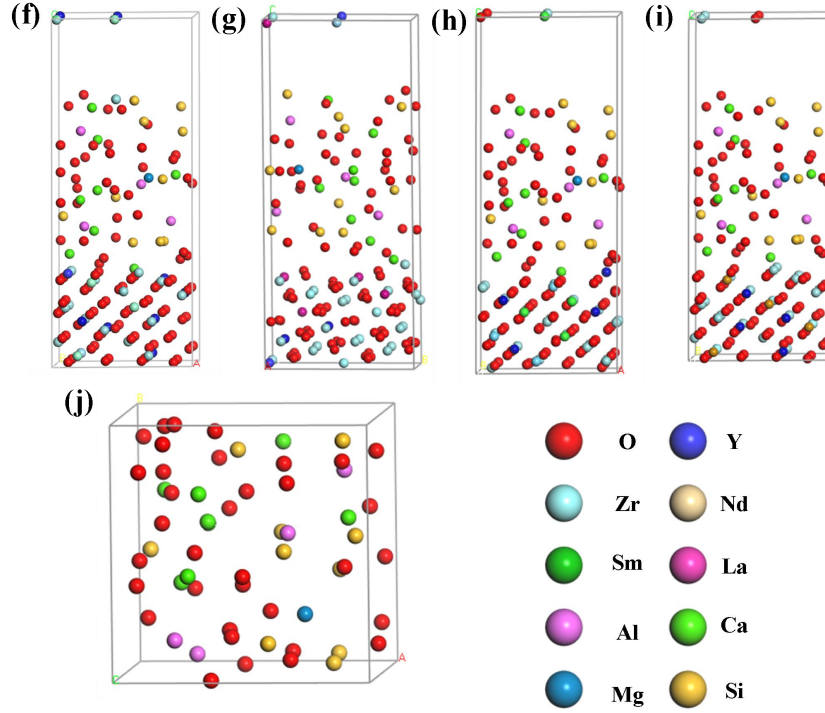


图 3-2 CMAS 腐蚀理论计算模型：(f) CMAS/YSZ 界面模型；(g) CMAS/LaYSZ 界面模型；(h) CMAS/SmYSZ 界面模型；(i) CMAS/NdYSZ 界面模型；(j) 非晶 CMAS 晶胞

在界面模型构建阶段，采用超晶胞切割法获取不同掺杂结构的表面模型。通过沿特定晶面方向切割超晶胞，可获得具有差异表面原子排布特征的系列模型。基于文献^[83]提出的表面能计算公式，可定量表征各表面模型的稳定性参数。

$$E_{surface} = \frac{1}{2A} (E_{slab} - NE_{bulk}) \quad (3-1)$$

其中 $E_{surface}$ 表示为模型最终算得的表面能， E_{slab} 为进行扩胞后的总能量， A 代表进行切面后的横截面面积， N 为原胞个数。

通过精细调整实验参数，例如模型尺寸、表面粗糙度以及边界条件等，可以得到不同条件下的 Griffith 断裂能。以下^[84]详细地计算 Griffith 断裂能量：

$$W = \frac{E_{total} - E_{CMAS} - E_{REYSZ}}{A} \quad (3-2)$$

其中 E_{total} 表示两种模型混合后的界面总能量， E_{CMAS} 表示弛豫后 CMAS 非晶模型的能量， E_{REYSZ} 则指代稀土掺杂氧化锆 REYSZ 模型的能量。

结合界面结合强度和润湿角之间存在的关系，如公式 (3-3) 所示：当 Griffith 断裂能数值越高，材料之间的界面结合能力便越强，这种增强的界面结合意味着

界面的稳定性和持久性得到显著提升。然而在这样的界面上，润湿角会变得更加狭窄，对于 CMAS 而言，由于界面强度的增加，它更容易穿透界面并与材料接触，从而使得材料的润湿性能恶化。

$$W_{sl} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3-3)$$

如表 3-1 所示为在进行模型表面能计算的过程中所运用的数据以及最终的计算结果。通过对表面能展开计算，从中挑选出能量最低的稳定表面结构（也就是 YSZ-II、LaYSZ-I、SmYSZ-II 和 NdYSZ-IV 这几种结构），将它们作为构建界面模型的基础模型，使其与非晶 CMAS 晶胞共同构建，进而得到界面模型，具体情况可参照图 3-2 所示内容。

表 3-1 表面模型的表面能

Crystal		E_{slab}/eV	E_{bulk}/eV	$E_{surface}/(\text{J}/\text{m}^2)$
YSZ(1 1 1)	YSZ-I	-66119.37796	-33078.98941	3.49696
	YSZ-II	-66121.17506	-33078.98941	3.33415
	YSZ-III	-66112.40976	-33078.98941	4.12823
	YSZ-IV	-66119.37934	-33078.98941	3.49683
LaYSZ(1 1 1)	LaYSZ-I	-65718.37322	-32890.35333	5.64697
	LaYSZ-II	-65711.08193	-32890.35333	6.30751
	LaYSZ-III	-65715.16314	-32890.35333	5.93778
	LaYSZ-IV	-65711.08245	-32890.35333	6.30746
SmYSZ(1 1 1)	SmYSZ-I	-71461.37647	-35754.78252	4.36554
	SmYSZ-II	-71464.32894	-35754.78252	4.09807
	SmYSZ-III	-71459.40144	-35754.78252	4.54447
	SmYSZ-IV	-71457.82904	-35754.78252	4.68691
NdYSZ(1 1 1)	NdYSZ-I	-68792.47303	-34415.54697	3.49878
	NdYSZ-II	-68796.27802	-34415.54697	3.15408
	NdYSZ-III	-68792.46137	-34415.54697	3.49984
	NdYSZ-IV	-68796.54301	-34415.54697	3.13007

利用断裂能的计算公式（3-2），可以分别计算出三种模型的 Griffith 断裂能，所用的数值如表 3-2 所示。研究表明，CMAS/NdYSZ 材料的 Griffith 断裂能高达 $6.934 \text{ J}/\text{m}^2$ ，远低于 CMAS/YSZ 材料的 $8.218 \text{ J}/\text{m}^2$ 。同时，材料的表面能也是决定其耐浸润性的重要因素，降低表面能势必会增加 CMAS 在涂层上的浸润角度，从而影响熔体在涂层中的浸润行为。相较于 YSZ 模型的 $3.334 \text{ J}/\text{m}^2$ 、LaYSZ 模型的 $5.646 \text{ J}/\text{m}^2$ 以及 SmYSZ 模型的 $4.098 \text{ J}/\text{m}^2$ ，NdYSZ 模型具备最低的表面能，其数值为 $3.130 \text{ J}/\text{m}^2$ 。这些数据揭示不同材料模型在耐腐蚀和抗渗透方面的特性差异。

表 3-2 界面模型 Griffith 断裂能

Crystal	E_{total}/eV	E_{CMAS}/eV	E_{REYSZ}/eV	$A/\text{\AA}^2$	$W/(\text{J/m}^2)$
CMAS/YSZ	-93468.1887	-27293.5967	-66121.1751	65.4679	8.218
CMAS/LaYSZ	-93072.9243	-27293.5967	-65718.3732	64.3453	9.473
CMAS/SmYSZ	-98814.6259	-27293.5967	-71464.3289	65.6354	8.638
CMAS/NdYSZ	-96134.7574	-27293.5967	-68796.5430	64.3458	6.934

3.3 新型抗 CMAS 腐蚀热障涂层材料热物理性能的第一性原理计算

3.3.1 晶格结构与稳定性分析

四方相氧化锆基础晶胞结构有两个晶格常数 a 和 c ，为保证计算的可靠性，对晶体结构进行充分几何优化后得到的结构信息总结如表 3-3 所示。所示为掺杂模型的晶格常数($\text{\AA}$)、体积($\text{\AA}^3$)、密度(g/cm^3)、形成能(eV/atom)和基态能量 E_{bulk}/eV 。

表 3-3 掺杂模型优化后的各项参数

Crystal	a	c	V	ρ	E_f	E_{bulk}
YSZ	7.380	10.716	591.458	5.419	-8.587	-33078.98941
LaYSZ	7.493	10.624	581.830	5.794	-13.122	-32890.35333
NdYSZ	7.315	10.484	569.991	5.946	-7.086	-34333.20421
SmYSZ	7.309	10.466	567.824	6.004	-5.728	-34764.74272

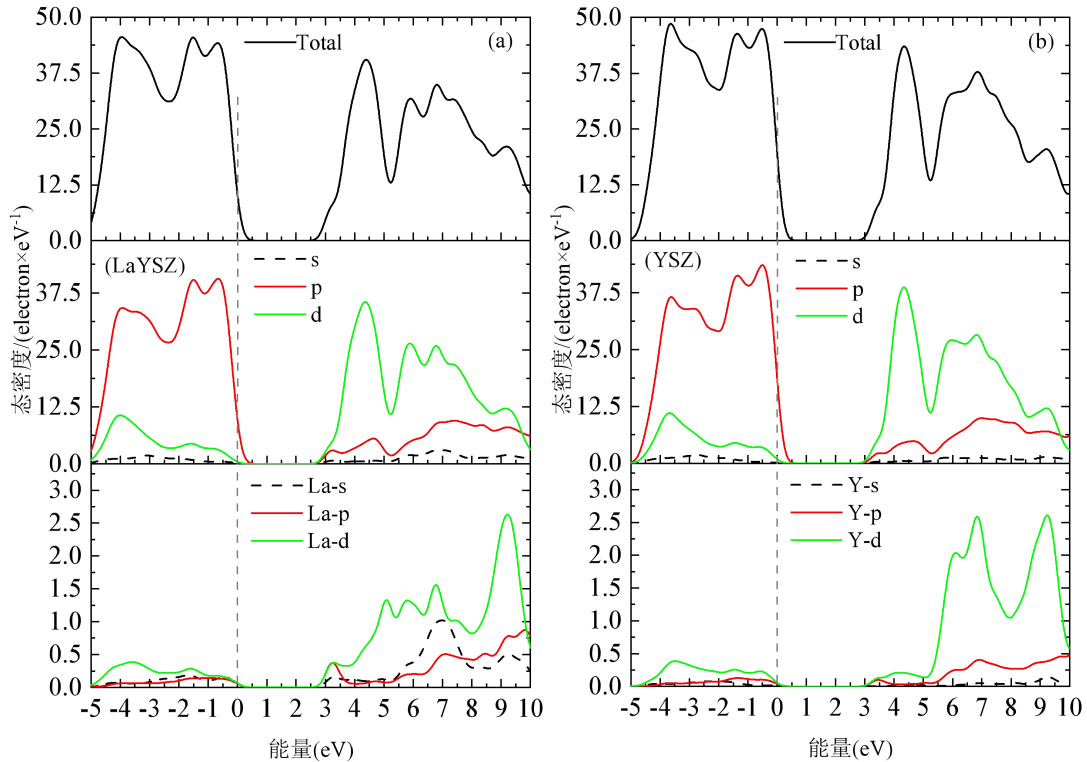
如表 3-3 所示 REYSZ 的形成焓呈现出一个明显的负值，这一现象表明化合物体系的形成过程是一种放热行为，即随着材料的生长，其内部会产生热量。这种热量的释放与晶体在基态时的热力学稳定性有关，因为晶体系统的热效应通常被认为是随温度升高而增强的。

由表 3-3 可知几种掺杂模型优化后得到的平衡晶格常数接近，且优化前后的晶格常数相差小于 5%，证明模型结构的稳定性。并且，伴随着镧系稀土元素原子序数的不断增加，其晶格常数会相应地减小，与此同时，晶胞体积也会出现收缩的情况，进而使得材料密度有所升高，而且材料的基础能量还呈现出逐渐增加的趋势。形成焓是在单质生成化合物的过程中体系所释放的能量，形成焓通常为负值，并且形成焓负值越大说明化合物结构越稳定^[85]：

$$\Delta H = [E_{total} - xE_{bulk}(RE) - yE_{bulk}(Zr) - zE_{bulk}(O)] / (x + y + z) \quad (3-4)$$

其中 E_{total} 为稀土掺杂 TBCs 体系的总能量, E_{bulk} 为单种原子能量。

为进一步了解稀土元素作用下模型原子间轨道相互作用情况,运用数据处理得到 4 种掺杂体系的总态密度和分态密度。计算结果如图 3-3 所示,其中虚线部分代表费米能级, REYSZ 相的态密度曲线没有明显区别,说明能级结构没有发现明显变化,以费米能级为中心附近电子态密度均不为零,可以得出 REYSZ 相均表现出金属特性。由图 3-3 可知,整个价带能量的总态密度主要由 p 和 d 轨道提供,在 -5~0eV 由 p 轨道提供, 0~10eV 由 d 轨道提供。一般而言,在研究晶态材料时,费米能级处的电子能级密度 $N(E_F)$ 可以用来确定其相对稳定性, $N(E_F)$ 值越小,结构越稳定, $N(E_F)$ 排序为 $LaYSZ < YSZ < NdYSZ < SmYSZ$, 这与形成焓的结果一致。由图 3-3 中可以看出 YSZ 和 LaYSZ 两个相的 $N(E_F)$ 值较接近,由 p 轨道提供费米能级附近的能量,掺入的稀土元素 Y、La 对费米能级处的贡献较小。NdYSZ 和 SmYSZ 两个相的 $N(E_F)$ 值较接近比前两者大,结构稳定性降低,区别在于由前两者所没有的 f 轨道提供费米能级附近的能量且由稀土元素 Nd、Sm 对总态密度提供较大的贡献。



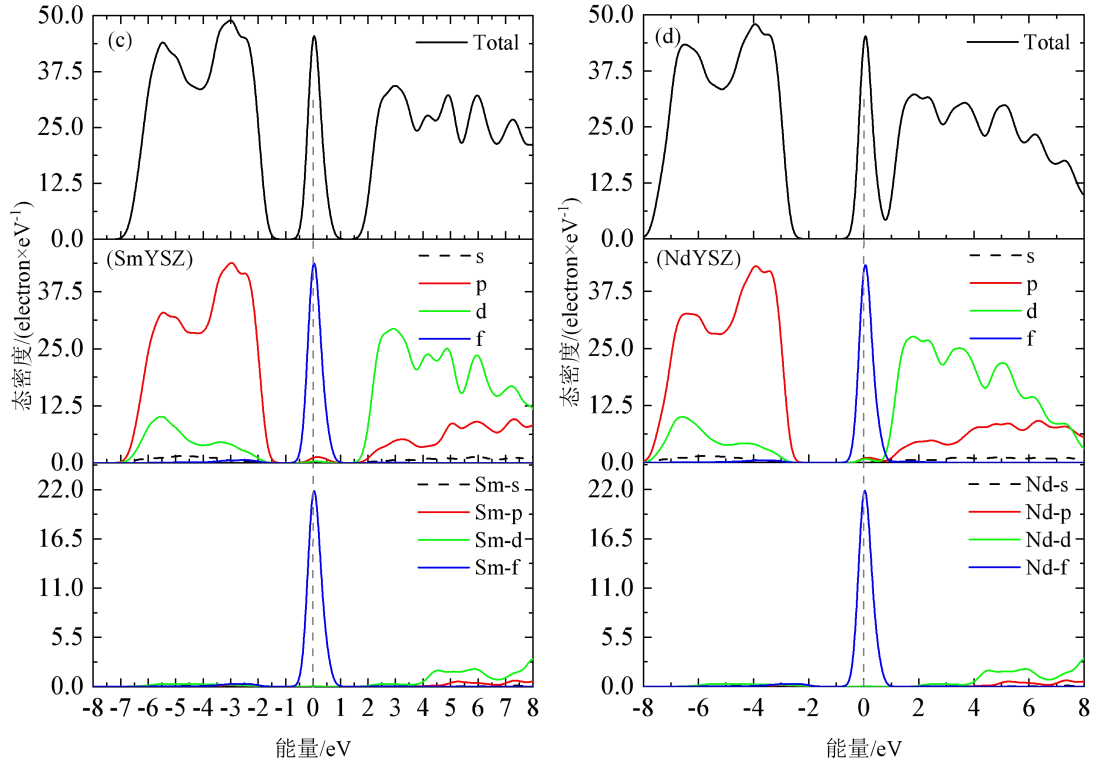


图 3-3 REYSZ 的总态密度图和分波态密度图

3.3.2 弹性常数与力学稳定性分析

从表 3-4 能够看出，掺杂模型完全符合力学稳定性准则，这也就证实四方相氧化锆材料具备良好的力学稳定性。在四方相晶胞中， C_{22} 与 C_{11} 相等，并且 C_{33} 要比其他弹性常数更大，这表明 REYSZ 沿着 c 轴方向的单向抗压缩能力是最强的，沿着 a 轴或者 b 轴方向则更容易被压缩。一般来说， C_{44} 可以反应出材料的硬度， C_{44} 越高，硬度就越高。在 REYSZ 材料中，稀土元素的原子序数越高，其硬度越低。另外， C_{12} 、 C_{44} 以及 C_{66} 均为表征材料剪切变形性能的模数，而 C_{44} 和 C_{66} 远远小于 C_{11} 和 C_{33} ，表明其比单向受压更易发生剪切变形。

表 3-4 掺杂模型的独立弹性常数

Crystal	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
ZrO ₂	383.29	351.34	52.33	168.89	233.04	75.91
YSZ	377.20	457.34	67.75	6.88	229.42	158.01
LaYSZ	406.08	453.43	73.63	19.40	243.33	196.71
NdYSZ	372.80	416.43	71.23	120.29	231.73	159.92
SmYSZ	361.71	386.20	69.23	81.63	224.70	169.71

3.3.3 本征力学参量分析

利用 *Vogit-Reuss-Hill* (VRH) 近似方法来对 REYSZ 材料的关键本征力学参数进行预测，特别是通过考虑应力、应变分布以及材料的微观结构等因素来构建

一个准确的预测模型。表 3-5 为掺杂模型的体积弹性模量(GPa)，剪切模量(GPa)，杨氏模量(GPa)，泊松比，Pugh 和柯西压力(GPa)。可知 REYSZ 材料的各个样本之间体积模量相差不大，这意味着该材料在抵抗体积形变方面的能力较为接近，即不同的 REYSZ 材料在应对体积发生改变的情况时，表现出相近的抵抗能力^[86]。一般而言，当剪切模量 G 的数值较大时，往往与之对应的 C_{44} 参数也会比较大。由表 3-5 可以看出，REYSZ 的剪切模量排序为 $\text{NdYSZ} > \text{SmYSZ} > \text{LaYSZ} > \text{YSZ}$ 。同时可以得出掺杂材料 Push 比 $G/B < 0.57$ ，这一比值是衡量材料弹性模量与压缩强度之间关系的一个重要参数，且泊松比 $\nu > 0.26$ ，表明该材料的剪切模量相对较高。综合这些数据，得出 REYSZ 材料是一种具有优良韧性的材料。

表 3-5 掺杂模型的弹性模量

Crystal	B	G	E	ν	G/B	$C_{12}-C_{66}$	$C_{13}-C_{44}$
ZrO ₂	205.83	91.10	238.17	0.31	0.44	64.15	23.58
YSZ	255.79	49.52	139.56	0.41	0.19	222.54	90.26
LaYSZ	282.12	62.93	175.73	0.40	0.22	223.93	123.08
NdYSZ	251.58	89.65	240.40	0.34	0.36	111.44	88.69
SmYSZ	248.50	78.91	214.06	0.36	0.32	143.07	100.48

3.3.4 硬度、断裂韧性与损伤容限分析

硬度是材料抵抗局部塑性变形、压痕或划痕的能力，是材料力学性能的重要指标之一。这一能力在微观层面上则体现为材料的弹性性质，并且可以通过对应力与应变之间关系的理解来量化和评估。在这种分析框架下，Lame 常数 λ 作为一个关键的参数，代表材料的抗压缩性能，它与体弹性模量 B 或杨氏模量 E 密切相关。另一方面，Lame 常数 μ 则描述材料的剪切行为，即材料在受到剪切应力作用时的变形能力。通常 Lame 常数由以下公式来获取^[87]：

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{E}{2(1+\nu)} \\ \lambda &= \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}\end{aligned}\tag{3-5}$$

如图 3-4 所示为 REYSZ 的 Lame 常数和硬度，一阶 Lame 常数 λ 以及二阶常数 Lame 常数 μ 都为正值，说明 REYSZ 材料的抗压强度和抗剪强度都很高。在 TBCs 中，硬度是一个非常重要的机械性能指标，除弹性模量以及 Lame 常数之外，在本文当中，主要是选用以下的经验公式来对 REYSZ 材料的硬度进行相应计算：

$$H_{Mazhnik} = \gamma_0 \chi(v) E$$

$$\chi(v) = \frac{1 - 8.5v + 19.5v^2}{1 - 7.5v + 12.2v^2 + 19.6v^3} \quad (3-6)$$

如表 3-6 所示为模型的 Lamé 常数(GPa)，硬度(GPa)，断裂韧性(MPa·m^{1/2})，临界能量释放率(J·m⁻²)和脆性指数(μm^{-1/2})。

表 3-6 掺杂模型的力学指标

Crystal	λ	μ	$H_{Mazhnik}$	K_{IC}	G_{IC}	M
ZrO ₂	148.317	90.905	12.666	2.054	16.012	6.167
YSZ	225.45	49.489	13.398	1.722	17.674	7.780
LaYSZ	251.043	62.761	10.069	2.039	20.458	4.938
NdYSZ	190.616	89.701	13.318	2.283	19.289	5.834
SmYSZ	202.368	78.699	12.073	2.128	18.463	5.673

如图 3-4 所示，可以看到掺杂材料的硬度分布范围处于 10.069~13.398 GPa 的硬度区间，传统 YSZ 材料以 13.398 GPa 的硬度展示出较强表现，但稀土元素掺杂材料在硬度方面也满足 TBCs 材料对高硬度的需求。

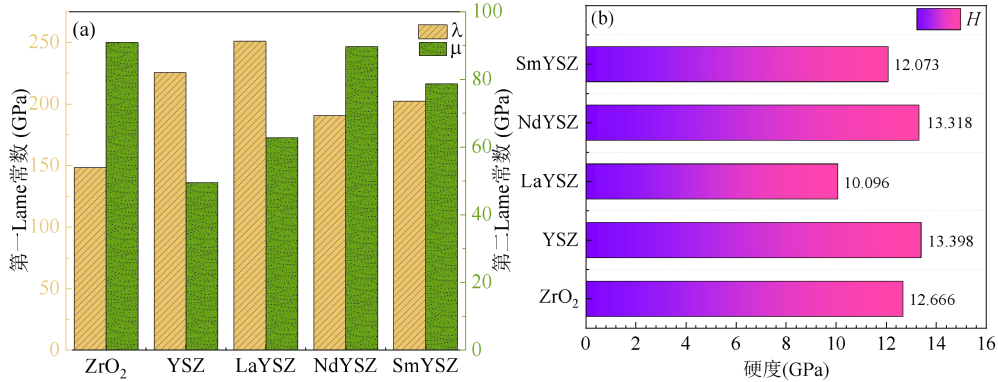


图 3-4 REYSZ 材料的 Lamé 常数和硬度：(a) Lamé 常数；(b) 硬度

如图 3-5 所示为 REYSZ 的断裂韧性与能量释放关联图和脆性指数图。REYSZ 材料的断裂韧性为 1.722~2.283 MPa·m^{1/2}，相比于传统的 YSZ 材料，NdYSZ 的断裂韧性最高，掺杂镧系稀土元素的断裂韧性均有所改善，并且随镧系稀土原子序数的增大，其临界释放能也随之减小，也就是需要更多的能量来进行裂缝的扩展，这进一步证实 REYSZ 材料具有优良的断裂韧性。REYSZ 的脆性指数都低于 YSZ 的 7.780 μm^{-1/2}，表明稀土陶瓷具有长时间服役的潜力。REYSZ 材料的硬度为 10.069~13.398 GPa，断裂韧性为 1.722~2.283 MPa·m^{1/2}，临界能量

释放率为 17.674~20.458 J/m²，脆性指数为 4.938~7.78 μm^{-1/2}。其中以 NdYSZ 的综合力学性能最好（硬度 13.318 GPa，断裂韧性 2.283 MPa·m^{1/2}）。

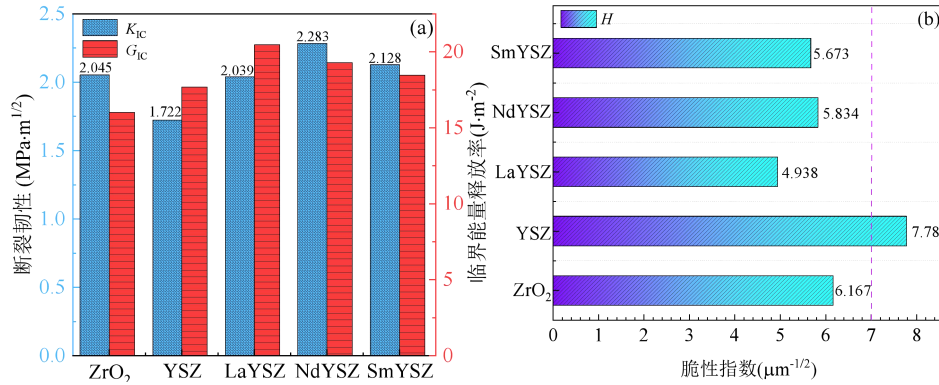


图 3-5 REYSZ 材料断裂韧性与能量释放关联图和脆性指数：(a) 断裂韧性；(b) 脆性指数

3.3.5 熔点与德拜温度分析

在材料科学的广阔领域中，材料的熔点作为一个关键参数，扮演着举足轻重的角色，它不仅是衡量材料热学性能的一个重要指标，而且对于新型 TBCs 材料的研发和设计过程来说，更是一个不可忽视的因素。在本文当中，运用以下的经验公式来对 REYSZ 材料的熔点展开预测^[88]：

$$\begin{aligned} T_{M1} &= 553 + 5.91C_{11} \pm 300K \\ T_{M2} &= 607 + 9.3B \end{aligned} \quad (3-7)$$

同时还引入德拜温度来表征 TBCs 热力学性能，德拜温度的计算公式为^[89]：

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (3-8)$$

其中 $\hbar$ 是普朗克常量， k_B 是玻尔兹曼常数， N_A 是阿伏伽德罗常数。 n 是晶胞中原子的总数， ρ 是材料的密度， M 是分子重量， v_m 是平均声子速率。

在研究 REYSZ 材料的物理性质时，可以从图 3-6 中直观地看到这些材料的熔点范围。具体来说，REYSZ 的熔点跨越一个宽广的温度区间，大致为 2521K 至 3231K，这一特性充分证明它们具有强大的热稳定性和抗热震能力，LaYSZ 材料展现出最高的熔点。而德拜温度，作为表征材料内部化学键强度的关键指标，与晶体内部的成键模式有着密不可分的联系。通过德拜理论，德拜特征温度反映固体原子在特定温度下进行热振动的频率。依照这一理论，可以通过观察不同材料的德拜特征温度来判断其化学键成键强度。根据表 3-7 中的数据显示，NdYSZ 材料的德拜特征温度达到 566K，即 NdYSZ 材料内的原子间成键最为强烈。

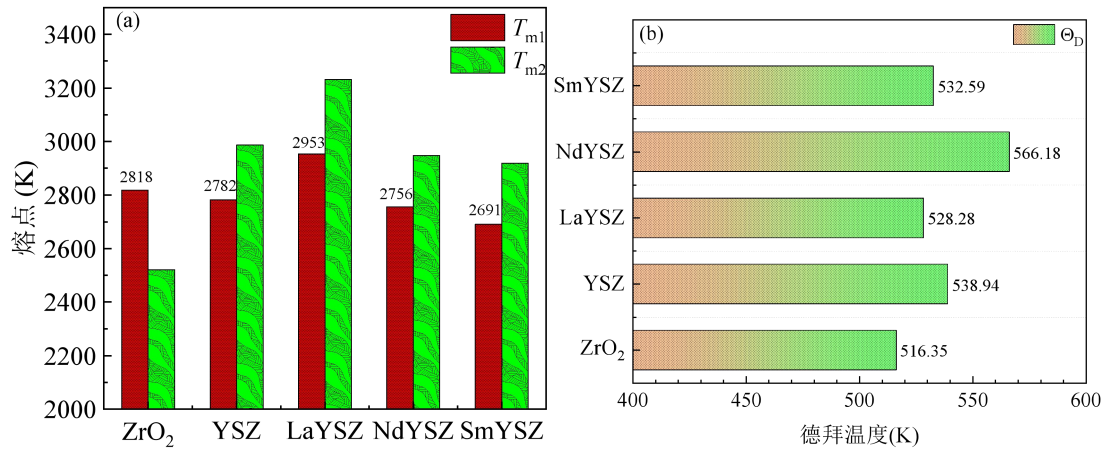


图 3-6 REYSZ 材料的熔点和德拜温度：(a) 熔点；(b) 德拜温度

表 3-7 REYSZ 材料的熔点(K)和德拜温度(K)

Crystal	T_{M1}	T_{M2}	Θ_D
ZrO ₂	2818	2521	516.35
YSZ	2782	2986	538.94
LaYSZ	2953	3231	528.28
NdYSZ	2756	2947	566.18
SmYSZ	2691	2918	532.59

3.3.6 声子速率与最低热导率分析

TBCs 可使高温气体与基体表面产生较大的温差，从而在提升燃烧效率的同时，对基体材料进行有效保护。因此，低导热系数是 TBCs 陶瓷材料研究的重点，也是 TBCs 材料选择的重要指标。声子率是影响导热性能的关键因素。由于其宏观热力学性能主要受晶格振动的影响，而晶格振动则主要表现在声子上，因此声子率已成为一个重要的物理参数^[90]。

$$v_1 = \sqrt{\frac{(B + (4/3)G)}{\rho}} \quad (3-9)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3-10)$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_1^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3-11)$$

其中 v_l 是径向速率， v_t 是横向速率， v_m 是声子的平均速率。

通过 Cahill 模型以及 Clarke 模型^[91]来计算出最低热导率 k_{min} ：

$$k_{\min} = \frac{k_B}{2.48} p^{2/3} (v_l + 2v_t) \quad (3-12)$$

$$k_{\min} = 0.87k_B \left(\frac{M}{N_A n p} \right)^{-2/3} \sqrt{\frac{E}{P}} \quad (3-13)$$

从表 3-8 能够看出，运用 Cahill 和 Clarke 这两种模型所得到的最低热导率 $k_{\min}$ 的值是比较接近的，这一情况说明利用上述的这两个模型来对 REYSZ 的最低热导率进行预测是切实可行的。在对比两种模型时，可以看到 Clarke 模型所给出的结果相较于 Cahill 模型来说数值上稍显不足。这种现象背后的原因在于 Cahill 模型在其理论框架中巧妙地引入声子狭义自由程。通过精确计算这些自由度，Cahill 模型能够更准确地预测材料的热导系数，而 Clarke 模型则没有这样的自由度，因此在实际应用中，它的计算结果自然会与 Cahill 模型的结果存在一定差异。

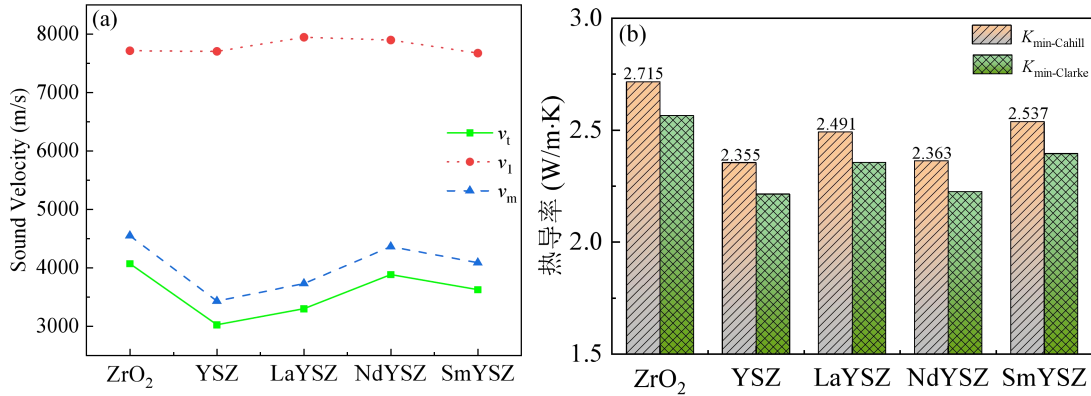


图 3-7 REYSZ 材料的声子速率和最低热导率：(a) 声子速率；(b) 最低热导率

如图 3-7 所示，REYSZ 材料的最低热导率为 2.355~2.715W/m·K，NdYSZ 材料的热导率与 YSZ 十分接近。究其原因，首先 REYSZ 的结构较为复杂，四方相的 REYSZ 晶体结构中存在许多倾斜的 Zr-O 和 RE-O 多面体结构，这些高度复杂的结构降低体系内部的对称性。随着镧系稀土元素离子半径的减小，RE-O 多面体的倾斜度进一步增大，晶格内部的畸变程度增大。最后，离子半径、原子质量和电荷的巨大差异导致 REYSZ 中化学成键种类和键长多样化，声子散射加剧，最终形成较低的本征热导率，而 REYSZ 所具备的低热导率这一特性，对于它能够走向实际应用是较为有利的。表 3-8 具体展示 REYSZ 材料的声子速率以及最低热导率。

表 3-8 REYSZ 陶瓷材料的声子速率(m/s)和最低热导率(W/m·K)

Crystal	V_t	V_l	V_m	$K_{\min-\text{Cahill}}$	$K_{\min-\text{Clarke}}$
ZrO ₂	4069.35	7714.17	4547.56	2.715	2.564
YSZ	3023.39	7706.27	3426.17	2.355	2.214
LaYSZ	3296.97	7948.17	3730.67	2.491	2.356
NdYSZ	3883.29	7900.25	4359.84	2.363	2.225
SmYSZ	3625.28	7675.48	4085.39	2.537	2.395

3.3.7 热膨胀系数分析

在热循环中,由于热错配引起的裂纹萌生和扩展,使得涂层在与基体平行或垂直的方向上发生开裂和脱落,严重影响其使用寿命。从图 3-8 可知 REYSZ 材料的热膨胀系数处于 $6.773\sim 7.432\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 范围之内,其中 NdYSZ 和 SmYSZ 相较于传统的 YSZ 在热膨胀系数方面有着更为良好的表现,所以它们有望成为新型的 TBCs 候选材料。虽然通过稀土元素掺杂的方式能够较为明显地提高 TBCs 的热膨胀系数,不过这种做法也有可能在优化目标性能的同时,对其他关键性能(如韧性、延展性或抗疲劳性)产生一定影响。

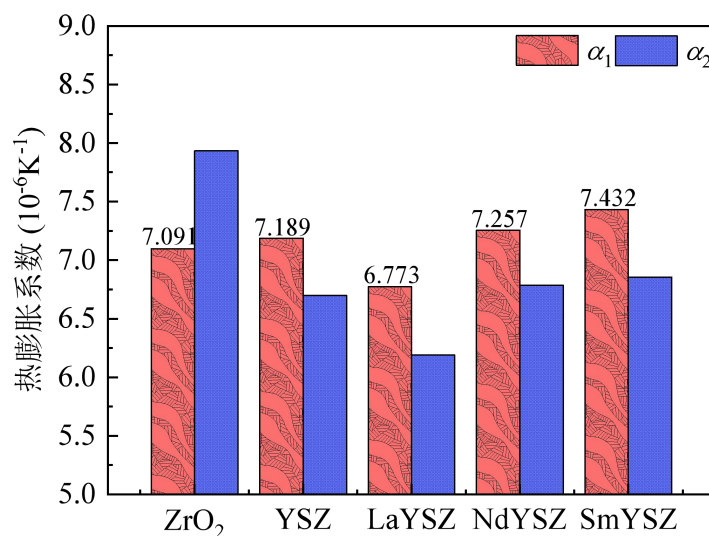


图 3-8 REYSZ 材料的热膨胀系数

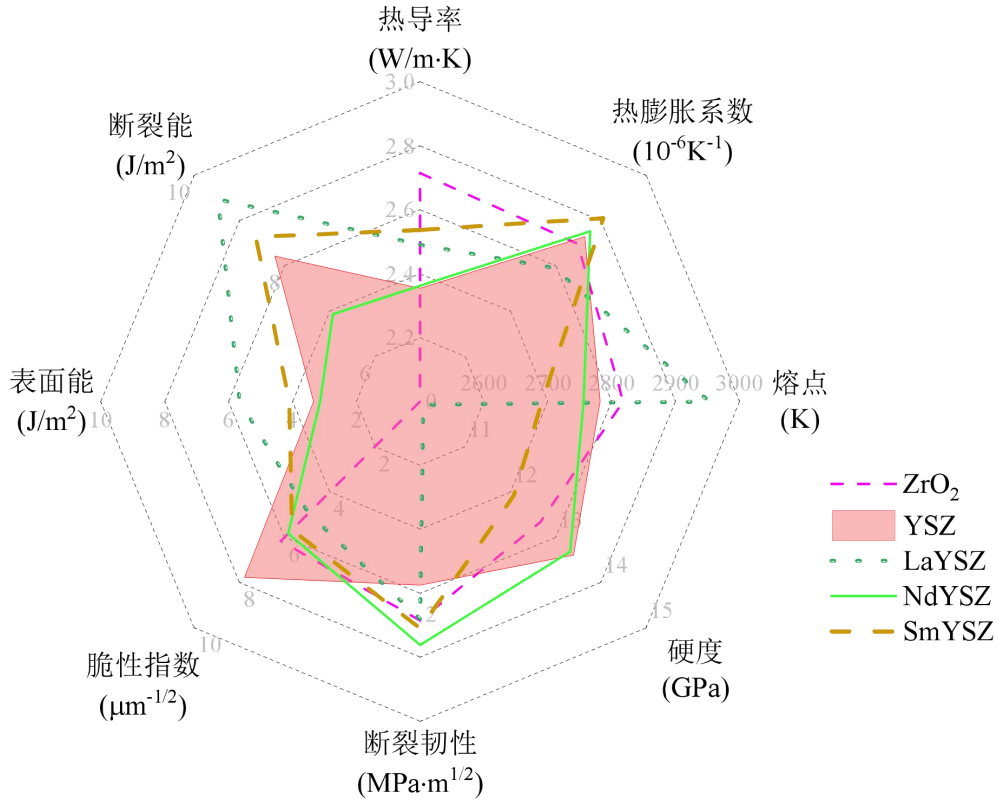


图 3-9 REYSZ 材料综合性能分布雷达图

3.4 本章小结

本章利用基于密度泛函理论的第一性原理方法，对 REYSZ(RE=La、Sm、Nd)材料的晶体结构、弹性性能、热-力学性能和抗 CMAS 腐蚀性能进行较为系统的理论预测与评估。图 3-9 较为系统的展示 REYSZ 的综合性能分布。最终得出的结论如下：四方相 REYSZ 的形成过程属于放热过程，具备热力学稳定性，并且满足力学稳定性准则。REYSZ 的形成焓全部为负值，这意味着其化合物体系在形成之时是一个放热过程，也就表明该材料在基态情况下从热力学角度来看是稳定的。YSZ 和 LaYSZ 两个相的 $N(E_F)$ 值较接近，由 p 轨道提供费米能级附近的能量，掺入的稀土元素 Y、La 对费米能级处的贡献较小。其杨氏模量和体积模量较大，剪切模量较小，说明 REYSZ 材料容易受到剪切应力的影响发生形变。REYSZ 材料的硬度为 10.069~13.398 GPa，断裂韧性为 1.722~2.283 MPa·m^{1/2}，脆性指数为 4.938~7.780 μm^{-1/2}，说明 REYSZ 材料的力学性能优秀。REYSZ 的熔

点为 2691~2818 K，德拜温度为 516.35~566.18 K，最低热导率为 2.355~2.715 W/m·K(Cahill 模型)和 2.214~2.564 W/m·K(Clarke)。除此之外，热膨胀系数处于 $6.773\sim7.432\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 这一范围，相较于传统的 YSZ 体系，REYSZ 在这方面有着更为理想的表现。同时本章计算模型的表面能和界面模型的 Griffith 断裂能，其中 NdYSZ 模型具有最低的表面能(3.130 J/m²)，并且，CMAS/NdYSZ 体系所具备的 Griffith 断裂能是最低的，其数值为 6.934 J/m²。而在 REYSZ 当中，NdYSZ 材料从整体的评价来看，表现相对更为优异。

第 4 章 多元稀土元素掺杂热障涂层抗 CMAS 腐蚀性能研究

4.1 引言

TBCs 在保护基体免受高温合金腐蚀方面发挥着至关重要的作用，其抗腐蚀性能不仅取决于涂层的微观组织，还受到所选用涂层材料的显著影响。相较于涂层本身的微观构造，材料成分对于抵抗 CMAS 腐蚀表现出更为关键的作用。第二章的研究结果显示，单种稀土材料在 CMAS 腐蚀的过程中展现出较好的化学活性，相较于传统的 YSZ，它能够更有效地减慢熔体渗透速率。在本章的研究中，通过引入稀土元素掺杂的方法，开发一种新型热障涂层 REYSZ。以多种稀土元素（RE=La、Gd、Sm、Yb）为主要成分，它们在涂层中相互协同作用，显著提高涂层的热稳定性从而有效地降低熔体的渗透速率。此外，由于稀土元素具有较强的稳定性和优异的化学惰性，掺杂后可增强涂层在极端高温环境下的抗 CMAS 腐蚀性能。本章的核心内容是对新型 TBCs 与传统 YSZ 热障涂层进行详细的高温腐蚀比较研究。通过设计的 CMAS 恒温腐蚀实验，能够观察到腐蚀前后涂层的微观结构及相结构的演变过程。实验结果表明，与常规 YSZ 热障涂层相比，REYSZ 热障涂层在耐高温 CMAS 腐蚀方面表现出明显的优势。这种优势不仅仅体现在单一参数上的提升，如耐热性或硬度，更在于涂层整体性能的全面改善。

4.2 新型热障涂层材料的第一性原理计算及抗 CMAS 性能预测

基于之前工作的启发，着手致力于对 TBCs 新材料的开发与制备，将之前所选取的稀土元素（La、Sm、Yb、Eu、Gd）采用 VCA（虚晶近似）的建模方法共同掺入 YSZ 中，进而得到仿真模型，再对其进行性能分析。利用平面波赝势总能量计算理论研究掺杂模型的晶体结构和弹性性能。为了确保所构建的模型能够在局域环境中保持稳定，在性能和能量计算之前对其进行充分的弛豫处理。在这一过程中，依据第三章具体参数设定统一的收敛标准，以确保整个计算过程的稳定性和高效性。

本章中模型的抗 CMAS 腐蚀性能仍然通过表面能和 Griffith 断裂能两种参数来评价。具体采用第三章所提及的计算公式 (3-1) 和 (3-2) 得出相关数据。首先通过晶面切割得出不同模型的表面能, 选取最低的作为较优参数与优化后的 CMAS 晶胞进而构建界面模型, 再通过界面模型计算出 Griffith 断裂能, 最后通过二者共同表征材料的抗 CMAS 腐蚀性能。在表 4-1 中详细展示在模型表面能计算的过程中涉及到的关键数据, 以及相应的计算结果。

表 4-1 表面模型的表面能

Crystal		E_{slab}/eV	E_{bulk}/eV	$E_{surface}/(\text{J}/\text{m}^2)$
YSZ(1 1 1)	YSZ-I	-66119.37796	-33078.98941	3.49696
	YSZ-II	-66121.17506	-33078.98941	3.33415
	YSZ-III	-66112.40976	-33078.98941	4.12823
	YSZ-IV	-66119.37934	-33078.98941	3.49683
REYSZ(1 1 1)	REYSZ-I	-63354.45880	-31842.36783	3.24437
	REYSZ-II	-63368.06238	-31842.36783	3.10354
	REYSZ-III	-63356.46758	-31842.36783	3.24538
	REYSZ-IV	-63359.06745	-31842.36783	3.26726

通过计算表面能的大小, 得以筛选出那些具有最低能量的稳定表面结构, 即 YSZ-II 和 REYSZ-II 结构。这两种结构因其稳定的性质而被选为构建后续界面模型的基准模型, 随后将这些基础模型与非晶复合晶胞 CMAS 结合起来, 成功地构建出一个全面的界面模型。根据断裂能计算公式 (3-2) 的详细推导, 可以精确地计算出两种不同模型在特定条件下的 Griffith 断裂能。通过对比表 4-2 所示的模拟数据与计算结果, 可以清晰地看到 CMAS/REYSZ 体系所展现出的卓越性能。

表 4-2 界面模型 Griffith 断裂能

Crystal	E_{total}/eV	E_{CMAS}/eV	E_{REYSZ}/eV	$A/\text{\AA}^2$	$W/(\text{J}/\text{m}^2)$
CMAS/YSZ	-93468.1887	-27293.5967	-66121.1751	65.4679	8.218
CMAS/REYSZ	-91084.2449	-27293.5967	-63368.0624	65.3854	6.463

具体来说, 该体系的 Griffith 断裂能为 $6.463 \text{ J}/\text{m}^2$, 而 CMAS/YSZ 体系则稍显逊色, 其断裂能值仅为 $8.218 \text{ J}/\text{m}^2$, CMAS/REYSZ 体系不仅表现出较低的 Griffith 断裂能, 而且它还具有优异的抗润湿性能, 这意味着它比传统的 YSZ 材料对 CMAS 具有更强的腐蚀抗性。

4.3 试验材料与方法

4.3.1 多孔陶瓷片制备

传统的 TBC 通常由陶瓷层构成，这些陶瓷层会因 CMAS 的腐蚀而逐渐失去其功能。为克服这一挑战，设计并制备多孔陶瓷片，旨在探究其成分对提高材料抵抗 CMAS 腐蚀的能力的影响。在材料科学领域，这种方法被证明是一个高效的筛选工具，特别是对于那些需要快速筛选出具有优异抗 CMAS 腐蚀的 TBC 陶瓷成分来说。在实验过程中，首先将多种稀土元素与 YSZ 粉末以不同的比例(10%、20%和 30%)混合在一起。然后，通过精确控制加压的方式将这些混合粉末压制成型，最终形成直径约为 25 毫米、厚度为 3 毫米的多孔陶瓷片。在后续的工作中，还根据陶瓷片的成分将这些稀土元素/YSZ 复合材料分别简称为 RY。例如，10%RY 表示稀土元素含量占总重量 10%的 YSZ 复合材料。

4.3.2 实验室用 CMAS 粉末制备

发动机表面沉积的硅酸盐颗粒通常由多种来源构成，包括砂砾、火山灰、飞机跑道的磨屑，以及从燃料中析出的杂质等。因此，为研究并掌握 CMAS 对发动机性能影响的研究工作，本文中采用实验室自制的 CMAS 粉末作为试验材料。首先精确地计算试剂粉末的比例，确保它们能够充分地混合均匀，将混合后的物质置于特制的马弗炉中，以 1550 °C 的高温进行保温处理，时间为 4 小时，确保反应能够充分发生。然后经过烧制得到的样品需要经过一系列严格的工艺处理，包括湿法球磨、烘干和 200 目的筛分。这一系列精细的工序旨在去除样品中可能存在的任何不均匀或缺陷，从而得到可以供实验室进一步测试和使用的 CMAS 粉末。表 4-3 展示的为模拟 CMAS 的组成成分。

表 4-3 模拟 CMAS 的组成成分

氧化物	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂
混合物成分组								
成 mol. %	54.28	34.33	4.61	3.62	0.87	0.95	1.34	-
CMAS 成分组								
成 mol. %	46.20	34.91	4.44	10.58	0.64	1.10	2.00	0.13

4.3.3 CMAS 恒温腐蚀实验

基于高温腐蚀动力学与界面反应机制，本研究采用标准化 CMAS 腐蚀抗力评估流程，具体实验方法优化如下：采用乙醇基胶体悬浮体系，通过旋转涂覆工

艺在陶瓷片表面形成非牛顿流体浆料层。涂覆后试样经 80 °C 真空干燥 6 小时，确保溶剂完全挥发并形成均匀覆盖层；实验在配备氧化铝炉膛的箱式电阻炉中进行，采用阶梯式升温程序：以 10 °C/min 速率升至 800 °C 后切换为 5 °C/min 至 1300 °C 目标温度。恒温阶段采用 PID 控温系统，温度波动 $\leq \pm 2$ °C。保温 12 小时过程中，炉内氧分压维持在 0.21atm 以模拟真实服役环境；采用场发射扫描电镜耦合大面积能谱面扫描技术，获取 Ca 元素梯度分布特征；采用图像处理软件自动识别渗透前沿，每个试样选取典型视场进行 10 次独立测量，剔除离群值后进行正态性检验，最终取 95% 置信区间作为有效渗透深度值。

4.3.4 物相及结构表征

借助配备能谱仪（EDS）的扫描电子显微镜（SEM）这一设备，来对腐蚀前后试样的微观形貌变化情况以及 CMAS 的渗透深度展开观察，并进行相应的表征。物相分析采用 X 射线衍射仪（XRD），加速电压和电流分别为 18 kV 和 450 mA。

4.3.5 YSZ 粉末分析与陶瓷片微观结构表征

为研究 TBCs 的孔隙率及其影响因素，采用两种不同粒径的陶瓷粉末作为实验材料，通过精确控制粉末的粒径大小，可以观察到不同孔隙率的涂层微观形貌特征。通过扫描电子显微镜得以详细地捕捉和分析 YSZ 粉末颗粒的微观构造及其在涂层中的分布情况。图 4-1 展示两种粒径范围内的粉末颗粒形貌图，分别是 15-45 μm 和 45-106 μm 粒径范围的粉末样本。

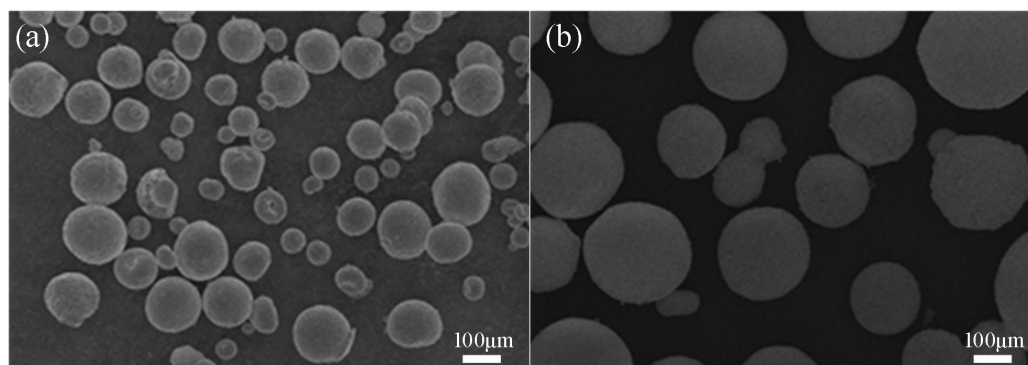


图 4-1 两种 YSZ 粉末形貌图：(a) 粒径 15-45 μm ；(b) 45-106 μm

从图中可以明显看出，这两种粉末都呈现出近似球形的形态，这种形状有助于提高材料的热稳定性和机械强度。在图 4-1(a) 中，可以看到随着颗粒粒径的减小，即从 15-45 μm 过渡到 45-106 μm ，粉末的粒度逐渐变小，并表现出更为密集的分佈。这可能是因为较小粒径的粉末更容易团聚成更密集的团簇，从而导致

更少的孔隙形成。相反,图 4-1(b)中所示的大颗粒粉末则展现出一种不同的现象:尽管它们的尺寸更大,但由于颗粒之间的间距相对较宽,因此整体上看起来较为松散,颗粒之间没有形成紧密相连的结构,这可能是由于大颗粒粉末内部存在更多的空隙,使得颗粒间的相互作用减少,从而导致较为稀疏的分布情况。

如图 4-2 所示为陶瓷片表面微观形貌图,烧结态陶瓷展现出独特的双相拓扑分布模式,即深色的稀土掺杂相与浅色的 YSZ 相共存于同一晶格内,随着稀土相复合含量的增加,稀土相在陶瓷中的体积占比呈现出线性增长趋势。

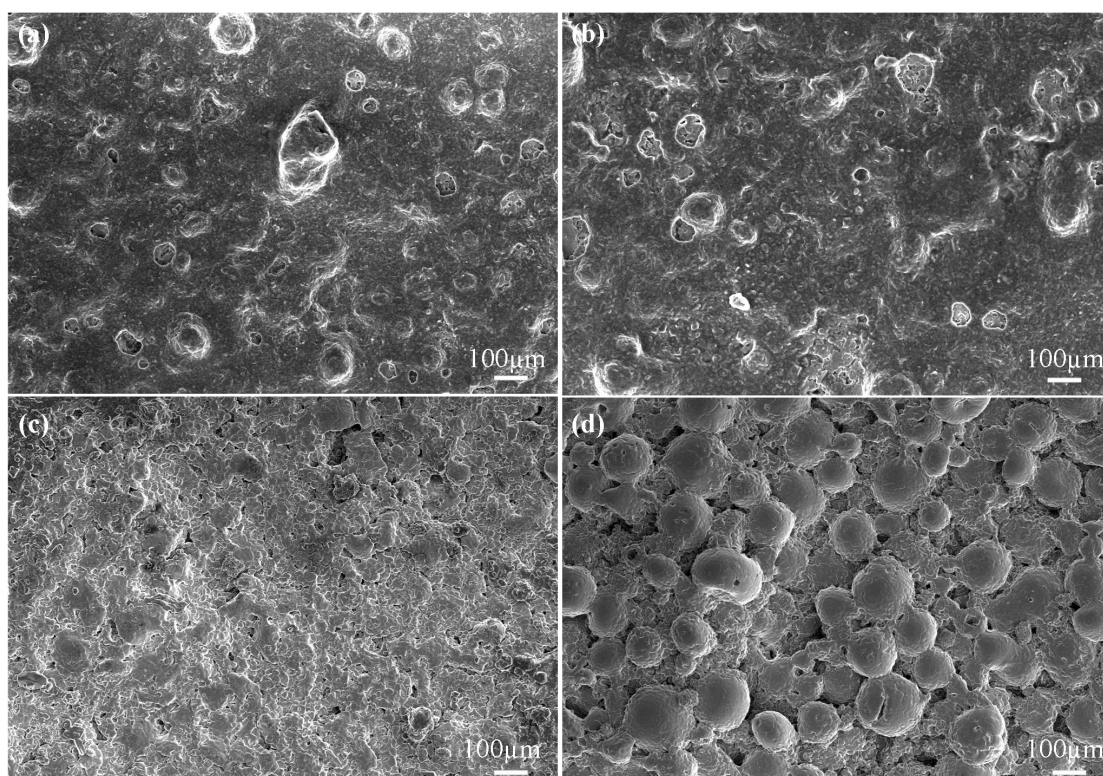


图 4-2 陶瓷片表面微观形貌: (a) YSZ; (b) 10%REYSZ; (c) 20%REYSZ; (d) 30%REYSZ

稀土元素之所以能够增强陶瓷的腐蚀抗性,关键在于其高熔点和低氧气扩散系数的特性,高熔点使稀土相难以溶解,从而形成一个化学势垒,有效阻挡 CMAS 的渗透。同时,低氧扩散系数意味着稀土相能够阻止氧气与陶瓷内部发生反应,降低氧化腐蚀的风险。YSZ 是一种陶瓷中常见的氧化物相,它主要由氧空位组成,并且具有较强的力学性能。YSZ 相在两相交界处形成纳米尺度的过渡层,这种过渡层不仅为裂纹提供独特的扩展路径,而且通过晶格畸变的方式阻止裂纹的进一步扩展。更为关键的是,YSZ 相的动态溶解-再结晶机制在抵御腐蚀方面发挥重要作用。该机制在渗透路径的前沿区域生成纳米晶带,这些晶带极大地增加熔盐的流动阻力,从而减少腐蚀介质进入材料内部的可能性。此外,YSZ 相

形成的残余压应力场也在很大程度上抑制热膨胀失配裂纹的萌生,这些物理和化学因素共同作用,构成稀土掺杂陶瓷优异的腐蚀防护能力。

4.4 CMAS 腐蚀行为及机理分析

4.4.1 CMAS 渗透深度分析

如图 4-3 所示为不同组分陶瓷在 1300 °C 等温腐蚀 12 小时后的微观结构演变特征。显微组织分析表明,所有试样均呈现特征性双层梯度结构,表面区域形成致密化层,而深层区域维持多孔基体特征。

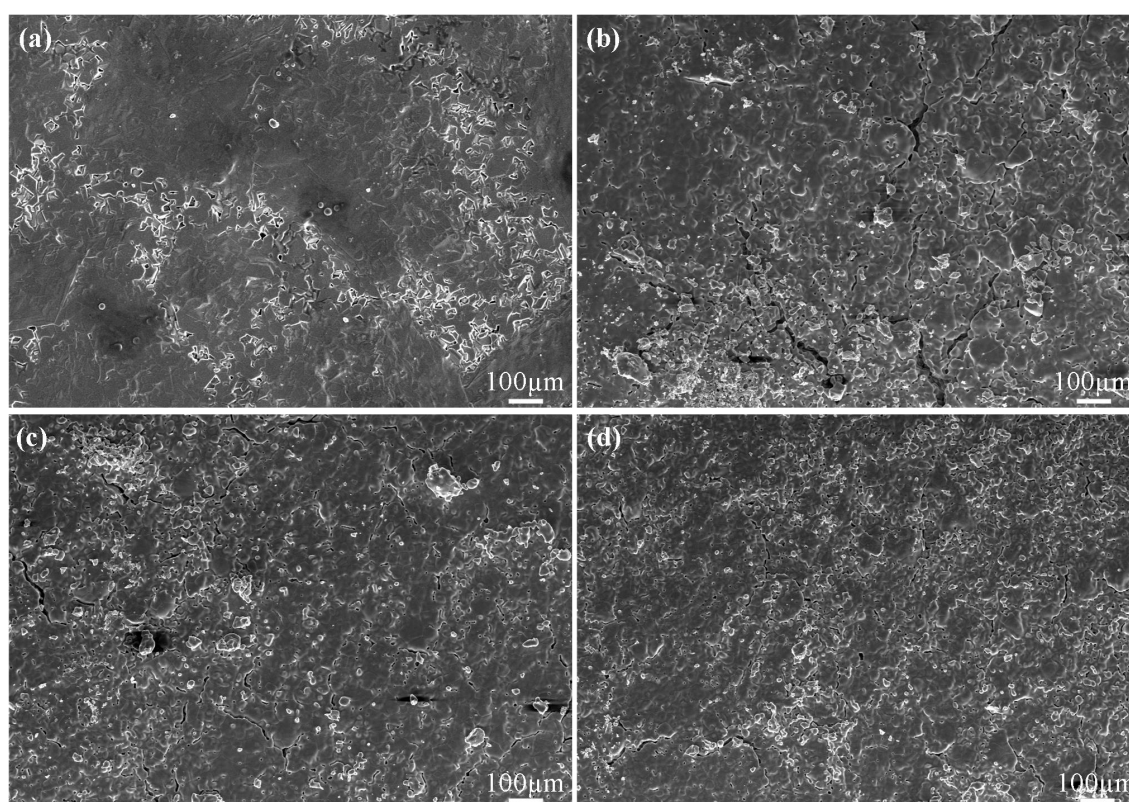


图 4-3 陶瓷片经 CMAS 腐蚀后横截面微观形貌: (a) YSZ; (b) 10%REYSZ; (c) 20%REYSZ; (d) 30%REYSZ

发现这种结构分异现象主要是由于 CMAS 的渗透作用与烧结效应之间存在着密切的耦合关系。在毛细管效应的推动下,CMAS 的流动行为得以增强,从而能够穿越陶瓷片中的孔隙结构,当熔融状态的 CMAS 与陶瓷片接触时,熔盐逐渐作为液相介质出现在晶界上,导致晶粒间的扩散激活过程变得更加迅速。与此同时,随着熔融 CMAS 与陶瓷片的不断接触,原子间原子的扩散速率也会随之

加快，进一步促进烧结作用的加速。这些变化都会显著地影响到 CMAS 渗透区域的孔隙率。孔隙率的降低，意味着陶瓷片内部的空间被更多的物质所填充，而从实验数据中可以观察到不同陶瓷片中密实层厚度的差异。

如图 4-4 所示为 CMAS 侵蚀后的陶瓷薄片的宏观形貌，由此可以推测出材料组成和材料对熔体渗透的抑制作用的相关性。结果表明，在不同的腐蚀条件下，陶瓷薄片的表面出现渐变的变色，并且与残留的 CMAS 含量成正比。CMAS 侵蚀后，陶瓷薄片的色泽愈深，则说明 CMAS 含量愈高，说明其对 CMAS 侵蚀的抑制作用愈强。由图表可以看出，当稀土元素逐渐增多时，陶瓷薄片上的 CMAS 色变得越来越深，表明添加稀土可以明显提高样品的抗 CMAS 侵蚀能力。



图 4-4 经 CMAS 腐蚀后不同成分陶瓷片表面宏观图片：(a) YSZ；(b) 10%REYSZ；(c) 20%REYSZ；(d) 30%REYSZ

针对 CMAS 渗透深度的定量分析，利用扫描电镜观察并结合能谱分析其断面形貌，研究 CMAS 在材料中的分布规律。在 CMAS 体系中，Ca 是主要的元素，而样品自身不含 Ca，可通过 Ca 在 CMAS 体系中的分布来判断熔体渗入的深度。如图 4-5 所示为随稀土元素含量而变化的 CMAS 穿透深度和钙元素面分布图。研究表明，陶瓷薄片的显微组织与材料组成均是导致 CMAS 渗入深度不同的主要原因。通过对不同组分陶瓷片 CMAS 渗透深度的研究，发现由于加入稀土元素，CMAS 在复合组分陶瓷片中的渗透深度要远低于单一 YSZ。YSZ 陶瓷片表现出最弱的熔透性能，在 12 h 的高温侵蚀下，熔滴渗透超过 1200 微米以上，但当稀土的复合质量分数由 0%增至 30%时，30%的 REYSZ 样品在 12 h 内的渗层深度达到 670.8 微米。试验结果显示，稀土材料具有良好的阻渗作用，可有效提高 YSZ 涂层的抗 CMAS 侵蚀性能。熔体 CMAS 渗入速度与熔融物的熔点、粘度有关。对比分析 CMAS 在不同组分陶瓷片中的渗入深度，发现 REYSZ 具有更好

CMAS 侵蚀能力，其中 30% REYSZ 对 CMAS 抗侵蚀效果最好。

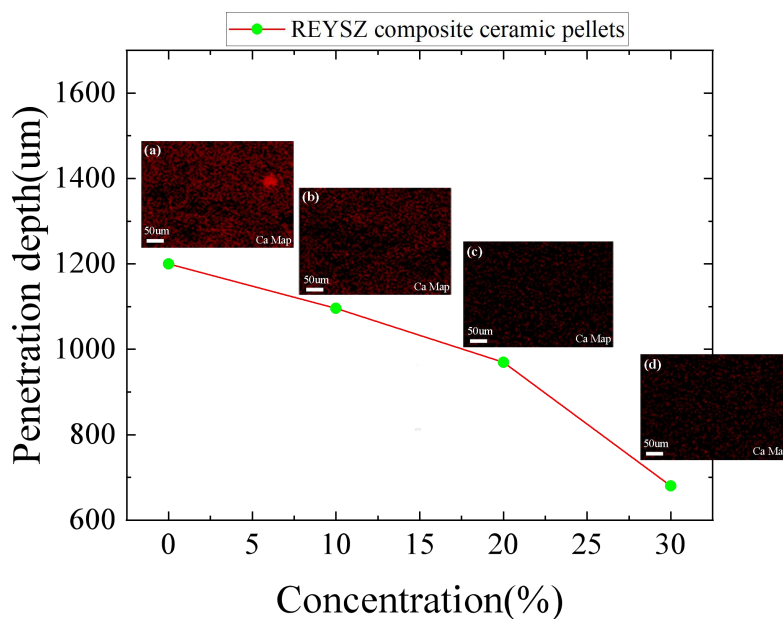


图 4-5 CMAS 渗透深度随陶瓷片含量变化图: (a) YSZ; (b) 10%REYSZ; (c) 20%REYSZ; (d) 30%REYSZ

4.4.2 CMAS 腐蚀后陶瓷片物相分析

CMAS 腐蚀过程中形成的反应产物特征对材料抗腐蚀性能具有决定性影响，其组分与结构特征对于阐释稀土掺杂改善 CMAS 腐蚀抗性的作用机理具有重要研究价值。如图 4-6 所示为不同陶瓷材料经 CMAS 腐蚀后的表面微观结构演化特征，可见各试样表面均形成具有显著形貌差异的腐蚀产物。

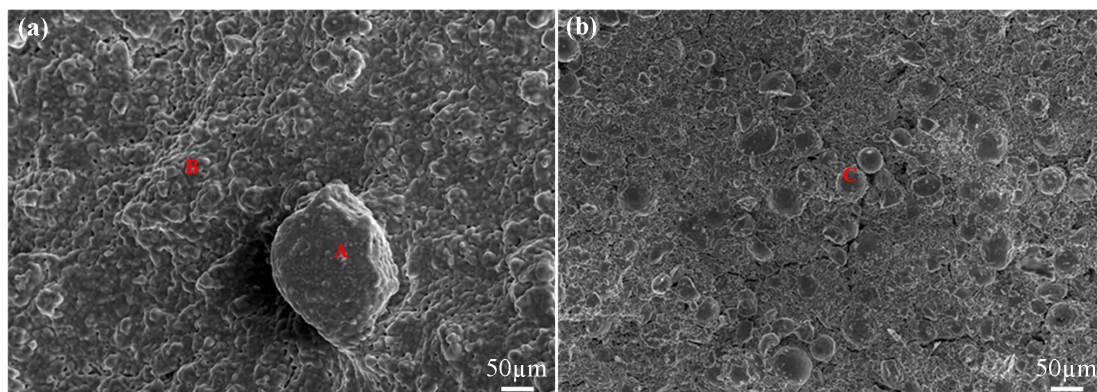


图 4-6 CMAS 腐蚀后陶瓷片表面典型微观形貌: (a) YSZ; (b) 30%REYSZ

YSZ 试样表面呈现层状结构堆积现象(区域 A)，结合 XRD 衍射图谱和 EDS 能谱分析表明，该相为 $(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$ 复合氧化物，其生成机制源于熔融态 CMAS 与 YSZ 中 Y^{3+} 离子的快速溶解反应动力学过程。该相属于钠钙长石固溶体系列，其开放式晶体框架结构对熔融 CMAS 的扩散抑制作用显著减弱，这直接

导致 YSZ 试样呈现出最大渗透深度。值得注意的是，稀土掺杂改性后的 REYSZ 试样在长期高温腐蚀条件下形成连续致密的腐蚀产物层（区域 B），该保护层具有较低的孔隙率和较小的孔径分布特征。通过 SEM 显微观察发现，试样局部区域表面仍存在透明玻璃相覆盖如图 4-7(b)所示，其中弥散分布着球状/椭球状析出相。在未受玻璃相覆盖区域可观察到两种特征腐蚀产物：球状颗粒（区域 C）和长条形结构。表 4-4 为上图所标记区域的化学组成，可以看出球状颗粒（C）主要由 Zr-O 二元体系构成，未检测到 Y 元素特征峰，结合物相鉴定结果确认为单斜相氧化锆(m-ZrO₂)。对致密腐蚀层的元素定量分析显示，Ca:Al:Si 原子比(1:2:2)与钙长石（CaAl₂Si₂O₈）的理论化学计量比完全吻合。X 射线衍射精修结果表明，该结晶相具有典型的三方晶系结构特征，其晶格参数与标准卡片数据高度一致。

表 4-4 所标记区域的化学组成 (wt.%)

区域	Ca	Mg	Al	Si	Fe	Na	K	Y	Zr	O
A	11.38	0.26	15.35	17.49	2.42	0.67	0.35	2.93	-	49.15
B	9.43	0.24	11.53	24.23	3.54	1.34	0.32	2.64	15.32	31.41
C	0.97	0.43	0.99	0.97	0.10	0.70	0.11	2.53	21.65	71.55

4.5 新型热障涂层材料热物理性能的第一性原理计算

TBCs 的热物理性能（如声子热导率、热膨胀系数等）直接影响其在高温环境下的隔热性能与服役寿命。本节通过第一性原理计算，结合晶格动力学与热力学模型，对两种候选材料的热物理性能进行系统性预测与对比，为涂层材料筛选提供理论依据。

4.5.1 经验模型的建立

热导率作为 TBCs 体系的核心性能指标，其数值特征直接影响材料在高温防护领域的应用效能。在高温服役条件下，具备低热导特性的涂层材料可显著降低高温合金基体的热通量密度，从而为涡轮动力装置的热功转换效率提升提供材料学基础。本研究采用第三章构建的第一性原理计算框架，通过基于晶格振动理论的德拜模型对材料的热物理参数进行系统推导，具体计算参数体系与模拟条件均与前文研究保持严格一致性。该模型通过求解晶格振动本征频率与声子态密度分

布，可有效预测材料的比热容、热膨胀系数及热传导系数等关键热力学参数。热膨胀系数属于材料本身所具有的热属性，对于晶体的外延生长来说，它有着非常重要的意义。热膨胀系数作为材料的本征热力学属性，在晶体外延生长控制及热机械匹配设计中具有关键作用。该参量不仅定量表征材料受热状态下的晶格膨胀效应，还与热导率、比热容、电子有效质量等输运特性存在强关联性，因此成为评估 TBCs 适用性的核心性能指标。值得关注的是，基于热膨胀系数与弹性模量间建立的半经验关联式^[92]，可通过弹性性能参数对 α 值进行初步估算：

$$E\alpha^{2.3} = 4.5 \quad (4-1)$$

4.5.2 新型热障涂层材料热导率与热膨胀系数预测

TBCs 体系的核心功能在于通过抑制热传导路径显著降低发动机热端部件的基体热负荷。因此在筛选 TBCs 候选材料时，核心评价指标应聚焦于材料本征的热传导特性与热膨胀行为。如表 4-5 数据对比显示，稀土掺杂氧化锆 REYSZ 相较于传统钇稳定氧化锆 YSZ，其晶格声子导热系数 K_{ph} 与最小理论热导率 K_{min} 均呈现系统性下降趋势。这种双低热导特性使 REYSZ 基涂层在高温服役时能有效阻滞热能传递，为涡轮部件在极端热载荷条件下的持久运行提供可靠的隔热保障。值得注意的是，REYSZ 材料的热膨胀系数 α 较 YSZ 体系提升显著。这种特性演变表明材料晶格具有更优异的温度适应性，其快速响应的体积弛豫机制能有效缓解涂层系统内的热应力积累。特别在热循环过程中，REYSZ 与金属粘结层、高温合金基底之间形成的优异热力学匹配特性，显著降低界面分层失效风险。

表 4-5 REYSZ 陶瓷材料的热导率(W/m·K)和热膨胀系数

Crystal	V_t	V_l	V_m	K_{ph}	K_{min}	α
YSZ	3023.39	7706.27	3426.17	2.355	2.214	7.189
REYSZ	2935.46	7484.29	3028.29	2.267	2.165	7.593

声子散射对材料的导热性能起着重要的作用，其中，氧空位的多少和替代等离子的参量也是影响声子散射强度的重要因素。由于稀土元素与被替代元素具有较大的空间差异和质量差异，因此，在对其进行掺杂替代过程中，不仅会引起晶格扭曲，而且还会产生氧空位，这将进一步增强晶格的无序度，为声子的散射提供有利条件。稀土元素的掺杂是降低涂层导热系数和提高服役寿命的重要途径。

4.6 本章小结

本章通过实验与理论计算相结合，系统研究多元稀土元素掺杂热障涂层 REYSZ 的抗 CMAS 腐蚀行为及热力学性能。研究表明：通过第一性原理计算发现，REYSZ 的表面能 (3.10354J/m^2) 和 Griffith 断裂能 (6.463J/m^2) 均显著低于传统 YSZ (分别为 3.33415J/m^2 和 8.218J/m^2)，表明其界面稳定性更高，抗润湿性更强。恒温腐蚀实验进一步验证，随着稀土元素掺杂量从 0% 增至 30%，CMAS 渗透深度降低 44.1% (从 $1200\text{ }\mu\text{m}$ 降至 $670.8\text{ }\mu\text{m}$)，30%REYSZ 表现出最优的抑制熔体渗透能力。REYSZ 表面形成致密的钙长石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 腐蚀产物层，其快速结晶速率有效阻碍 CMAS 的渗透。光学碱度差异理论揭示 REYSZ 与 CMAS 间更强的化学反应驱动力，这是抑制腐蚀的关键因素。第一性原理计算预测，REYSZ 的晶格声子热导率 ($2.267\text{ W/m}\cdot\text{K}$) 和最小热导率 ($2.165\text{ W/m}\cdot\text{K}$) 均低于 YSZ，同时热膨胀系数 ($7.593\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 更高，表明其兼具优异隔热性能与热匹配性，适合作为新型 TBCs 材料。综上，多元稀土元素掺杂通过调控材料化学活性与热物理性能，显著提升 TBCs 的综合性能，为高温防护涂层的设计与应用提供一定的理论支撑。

第 5 章 第一性原理混合机器学习的热障涂层性能研究

5.1 引言

新型 TBCs 材料若要实现工程化应用,就必须经历一系列既严苛又繁琐的流程。第 3 章研究表明,稀土掺杂氧化锆可以很好地满足耐 CMAS 侵蚀、耐热和机械性能的需求,从材料设计上讲,满足 TBCs 对陶瓷覆层材料的要求。本章基于稀土元素掺杂 TBCs 仿真实验统计规律来生成样本集并构造机器学习模型,通过将预测值与实验值进行对比,来证明本章模型对材料成分优化的指导意义。训练机器学习模型的第一步是利用高通量第一性原理计算来获得不同成分材料成分-性能的样本,以完成数据集的构建。具体内容包括机器学习模型构建方法的论述,特征选取方法及如何让模型更加适应于小样本的回归。借助对元素掺杂 TBCs 抗 CMAS 性能以及弹性性能进行模拟预测这一方式,研究新型 TBCs 在高温环境下的抗 CMAS 腐蚀性能与热物理性能。

5.2 基于第一性原理的热障涂层抗 CMAS 腐蚀预测模型构建

5.2.1 元素性质统计量特征的提取

在材料科学研究中,Materials Project 数据库属于极为重要的材料基因数据库,在这个数据库当中,涵盖十万余种无机材料的晶体结构,同时还包含各类计算物理性质的相关信息^[93]。本章首先基于第三章所建立的模型通过仿真软件计算出材料的初始数据,采用数据集构建、模型设计和训练、性能测试和结果评价等三个步骤开展。首先基于第一性原理模型建立中对收集的数据进行指标分析,以掺杂种类和比例作为输入,表面能和断裂能作为输出构建数据集,并且把相关数据划分成训练集以及测试集,将其准备好以供后续使用。接着,运用训练集的数据对模型展开训练,再依据训练所得到的结果,对参数进行优化调整,从而达到获取最佳拟合效果的目的。最后利用测试集数据对预测模型进行测试,为对该模型的性能进行客观评估和验证,采用 5 折交叉验证方法。并采用模型特征重要性分析的方法探讨模型内部数据之间的相互关系。

5.2.2 抗 CMAS 腐蚀预测模型的训练

BP 神经网络作为一种经典的机器学习算法,其原理是通过反向传播算法来

训练网络，根据实际输出与期望输出之间的差异来优化网络的权重和偏置，具有结构简单、使用方便、适用性广泛的优点^[94]。这一算法主要包含信号前向传播以及误差反向传播这两个重要的过程。前者一般以 sigmoid 变换函数构建输入-输出信号间的非线性映射关系网络，通过计算实际输出与期望输出间的一般化误差，转入误差反向传播过程。该过程将误差分摊给各层所有单元，采用梯度下降法等寻找各层节点连接权重与阈值的最优组合，以使整体网络均方误差最小。一般来说，研究人员通过指定误差精度或最大学习次数来控制网络生成，以期加速网络收敛速度，避免陷入局部最优的困境。

极限学习机（extreme learning machine, ELM）^[95]是一种依据广义逆矩阵理论所提出的性能优良的新型单隐层前向型网络。如图 5-1 所示为 ELM 的结构图，它是由输入层、隐藏层、输出层这三个部分共同组成的。输入层和隐藏层之间依靠输入权重 W 以及隐藏层偏置 b 来进行连接，而隐藏层和输出层则是通过输出权重 β 来实现连接的。对于一个隐藏层数量为 L 的 ELM 来说，假设训练集 $X_j=[x_1, x_2, \dots, x_N]^T \in R^n$, $T_j=[t_1, t_2, \dots, t_m]^T \in R^m$ ，那么 ELM 的计算过程能够用以下方式来表示：

$$f_L(X) = \sum_{i=1}^L \beta_i g_i(X) = \sum_{i=1}^L \beta_i g(W_i \cdot X_j + b_i), j = 1, \dots, N \quad (5-1)$$

式中, N 为训练集中样本的个数; g 为激活函数; W_i 为输入权重, $W_i=[\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n]$; β_i 为输出权重; b_i 为隐藏层中第 i 个神经元的偏置。

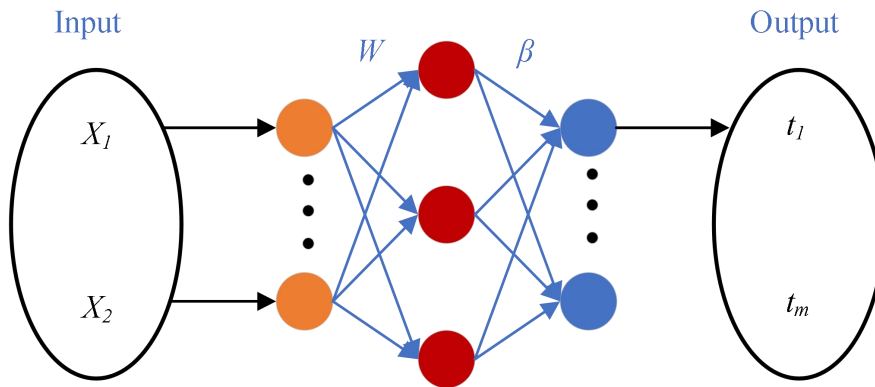


图 5-1 ELM 典型结构

交叉验证是一项重要的统计技术，用于评估机器学习模型的性能并选择最佳参数，K 折交叉验证是其中应用最广泛的方法之一。具体流程如图 5-2 所示：

首先，将训练集分割成 5 个子集，每个子集都将轮流作为验证集的一部分，

而其余的 4 个子集组成训练集。接着，在每一次交叉验证迭代中，利用 4 个子集作为训练集进行模型训练，采用机器学习算法进行训练。然后使用剩下的一个子集作为验证集，评估模型在该验证集上的表现借助这种方法，能够更为全面地对模型的性能展开评估，并且可以高效地挑选出最佳的参数配置。交叉验证属于一种功能强大的工具，它能够切实有效地提升机器学习模型的准确性以及稳定性。

在机器学习模型训练中性能评估扮演着至关重要的角色。每一次交叉验证迭代都是对模型真实能力的一次考验，记录着模型在验证集上的表现，如准确率、精确率等指标。这些指标的平均值是最终评估模型性能的依据，可提供一个客观的评价结果。

通过对不同的参数组合进行参数调优，再结合交叉验证所得到的结果，以此来对模型的表现加以评估，这样便能够找出最契合数据集的参数组合，进而提升模型的预测能力以及泛化能力。

交叉验证方法不仅可以更客观地反映模型的泛化能力，还可以有效避免过拟合或欠拟合问题，提高模型的稳定性。在本文中，采用 5 折交叉验证法，并对每轮迭代结果进行详细记录和分析，以验证建立的预测模型的可靠性和准确度。

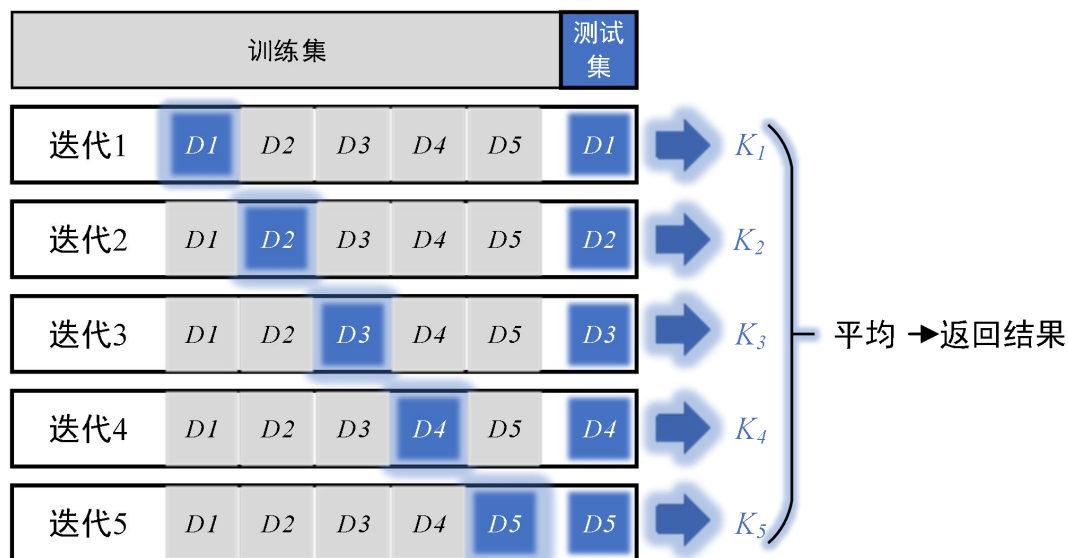


图 5-2 交叉验证原理图

5.2.3 模型泛化性能评估

为验证回归模型在预测材料的抗 CMAS 方面的有效性，对模型在测试集上的表现进行综合评估。模型的性能评估结果如表 5-1 所示，包括决定系数 (R^2)、均方根误差 (MSE) 和平均绝对误差 (MAE) 三个关键指标：

表 5-1 抗 CMAS 性能预测模型预测结果的准确性评价

K 折	算法	输出	MAE	MSE	R ²
K1	BP	表面能	0.1147	0.082	0.9827
		断裂能	0.0908	0.0706	0.9837
	ELM	表面能	0.1425	0.0474	0.9647
		断裂能	0.1079	0.0543	0.9506
K2	BP	表面能	0.1873	0.0267	0.9232
		断裂能	0.1352	0.1298	0.9413
	ELM	表面能	0.1253	0.1737	0.9636
		断裂能	0.2372	0.2566	0.9714
K3	BP	表面能	0.1152	0.1095	0.9528
		断裂能	0.0751	0.0687	0.9508
	ELM	表面能	0.1452	0.1745	0.9826
		断裂能	0.0751	0.0887	0.9803
K4	BP	表面能	0.0429	0.0486	0.9671
		断裂能	0.0146	0.0422	0.9644
	ELM	表面能	0.1479	0.0438	0.9978
		断裂能	0.0176	0.0572	0.9942
K5	BP	表面能	0.0751	0.0237	0.9637
		断裂能	0.0184	0.0182	0.9732
	ELM	表面能	0.0781	0.0338	0.9734
		断裂能	0.0284	0.0157	0.9737
平均值	BP	表面能	0.1074	0.0581	0.9579
		断裂能	0.0846	0.0659	0.9627
	ELM	表面能	0.1278	0.0946	0.9757
		断裂能	0.0932	0.0935	0.9740

经过 5 折交叉验证,需要对预测模型的精度和鲁棒性进行评估。为进一步验证两种模型的预测精度,使用误差指标和回归系数对不同模型进行性能评价。通过对比平均绝对误差 (Mean Absolute Error, MAE)、均方误差 (Mean-Square Error, MSE) 两种误差评价指标,且结合各模型的回归系数,对模型预测精度进行进一步判断。如表 5-1 所示,基于 BP 神经网络模型输出 1 的 MAE、MSE 和回归系数分别是 0.1074、0.0581 和 0.9579,输出 2 的 MAE、MSE 和回归系数分别是 0.0846、0.0659 和 0.9627。极限学习机(ELM)模型输出 1 的 MAE、MSE 和回归系数分别

是 0.1278、0.0946 和 0.9757，输出 2 的 MAE、MSE 和回归系数分别是 0.0932、0.0935 和 0.9740。在本次机器学习的数据分析中，绘制散点图以探究两个关键变量之间的潜在联系。如图 5-3 和图 5-4 所示，图中横坐标代表自变量 X，其取值反映样本在某一特征维度上的度量；纵坐标表示因变量 Y，体现样本所对应的目标属性值。

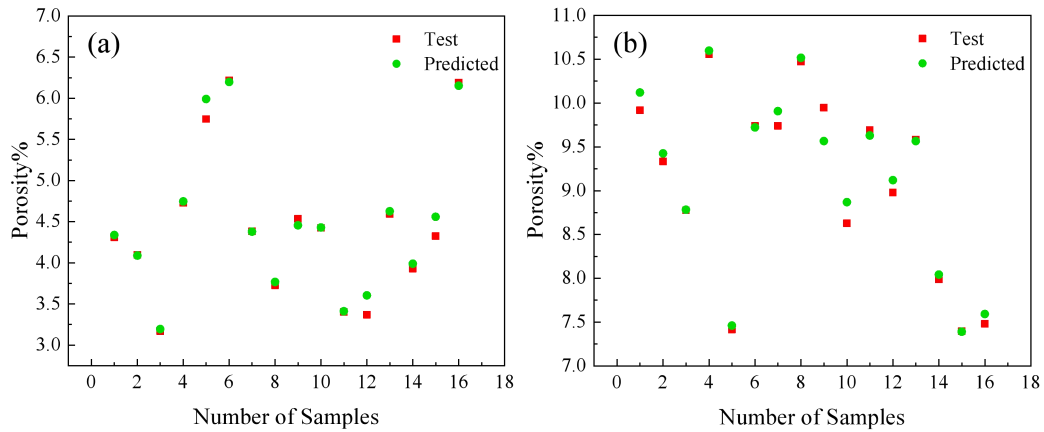


图 5-3 BP 神经网络拟合结果散点图：(a) 输出 1；(b) 输出 2

从散点图的整体分布来看，数据点并非完全紧密地排列在一条直线上，而是存在一定程度的离散分布。这意味着变量之间虽然存在线性相关趋势，但并非严格的线性函数关系，可能受到其他未纳入模型的因素影响，或者存在一定的测量误差与随机噪声。此外，在散点图的某些区域，数据点相对密集，而在其他区域则较为稀疏。数据点密集的区域，表明在该自变量取值范围内，样本数量较多，模型对这部分数据的学习和预测可能相对更为准确；而数据点稀疏的区域，则意味着模型在该区间的预测可靠性可能较低，需要更多的数据进行补充和验证。

综上所述，通过对每一折的迭代次数和预测结果进行统计和分析，得到一个更全面、准确和可靠的预测模型。在 5 折交叉验证中，极限学习机(ELM)表现出较高的精度和鲁棒性，从而为实际应用提供有力支持。同时，评估指标的分析也表明机器学习回归预测模型在 TBCs 抗 CMAS 腐蚀性能预测方面的优越性。

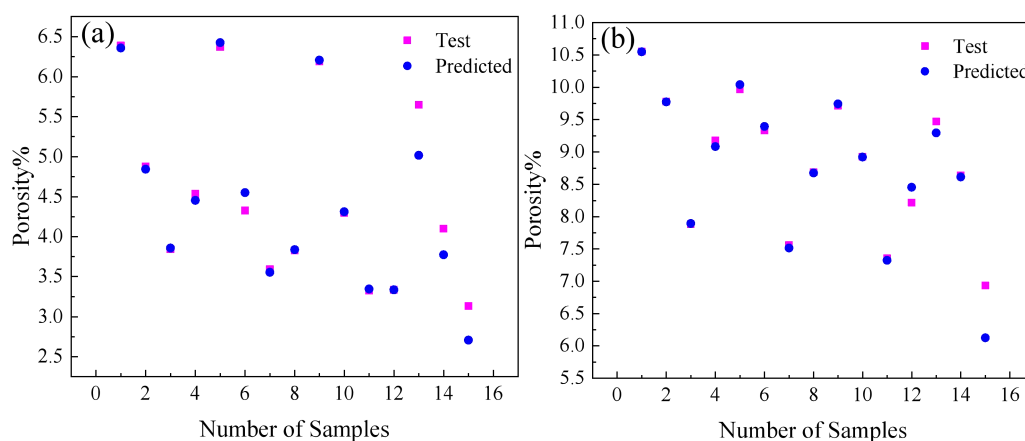


图 5-4 ELM 拟合结果散点图: (a) 输出 1; (b) 输出 2

5.3 基于成分特征的热障涂层弹性模量预测模型构建

弹性模量包含体积模量 (B)、剪切模量 (G) 以及杨氏模量 (Y)，它属于合金十分重要的力学性质，能够反映出原子间的结合力情况。弹性模量越大，就表明合金原子之间的结合越发牢固，对于结构材料来讲，这通常是比较有利的一个方面。另外，依据 Pugh 经验准则，当 $G/B \leq 0.57$ 时，材料会呈现出明显中心力的作用，这意味着材料具备良好的延展性。如图 5-5 所示为建立机器学习模型的技术路线图，首先基于稀土元素掺杂 TBCs 实验所呈现出的统计规律，来生成样本集，并且构建机器学习模型，之后把预测值和实验值进行对比，以此来证明本节所构建的模型对于掺杂材料成分优化所具备的指导意义。

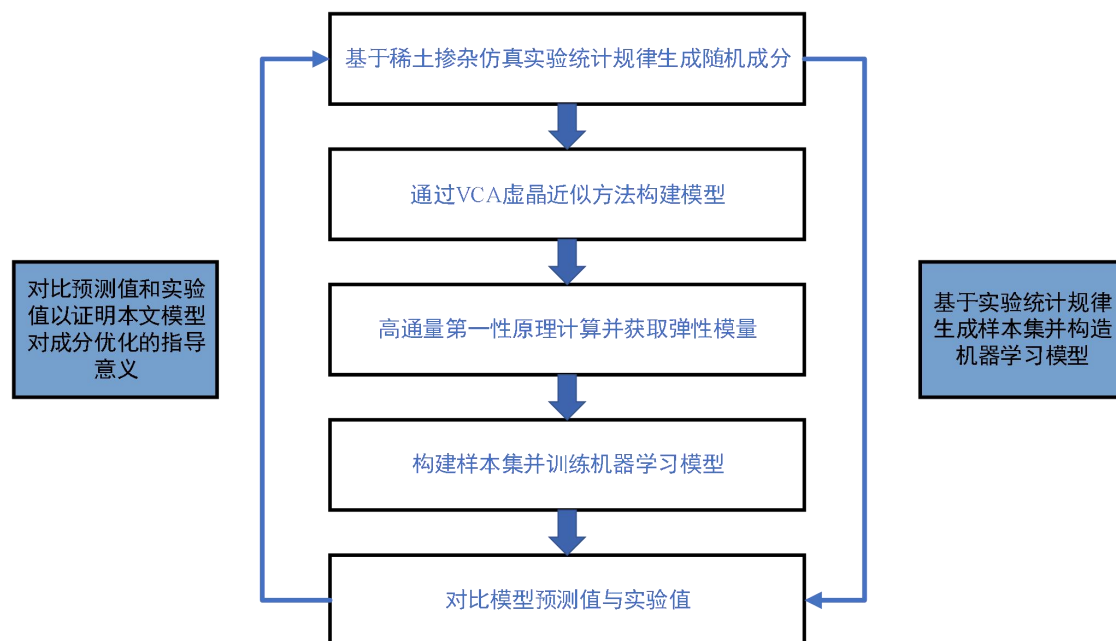


图 5-5 建立机器学习模型的技术路线

5.3.1 样本集构建

本论文主要针对单种稀土元素掺杂氧化锆进行研究，样本集中建模均采用 VCA 方法，所采用的优化参数均基于第 3 章。本论文的数据集中共包含 150 组掺杂样本。根据实际生成掺杂成分来确定超胞不同元素的原子数目，并将每个超胞包含的原子总数控制在 20~24 个之间。样本集构建具体方法为：利用随机数生成每种主元的摩尔含量在 5~35% 之间的稀土掺杂成分，然后判断该成分是否满足固溶体相形成的判据及相稳定存在的判据，若满足则将该成分的掺杂数据加入到样本集中，如此循环，直到样本的总数达到 100 个为止。

机器学习的核心在于用于训练的样本与所预测的内容有良好的匹配度，这样才能让预测模型在新样本的预测上表现出良好的适应性。本论文所构建的机器学习模型是用来预测已知成分但性能未知的稀土掺杂氧化锆的体积模量及剪切模量。如图 5-6 所示为模型的训练及泛化性能检验的流程，本论文将数据集进行划分，80% 的样本（120 组）用于训练模型，20% 的样本（30 组）作为测试集检验模型的泛化性。若用模型在测试集上的表现作为参数调优的依据，这样容易使模型更加适应于测试集上的样本而不适应于新成分掺杂材料弹性模量的预测，从而导致模型泛化性的评估不准确。因此，本论文在训练集样本中划分出一部分数据作为验证集，并采用五折交叉验证的方法以降低数据划分随机性的影响，将训练后的数据集进行参数调优后放回训练模型中最终得到最终模型。

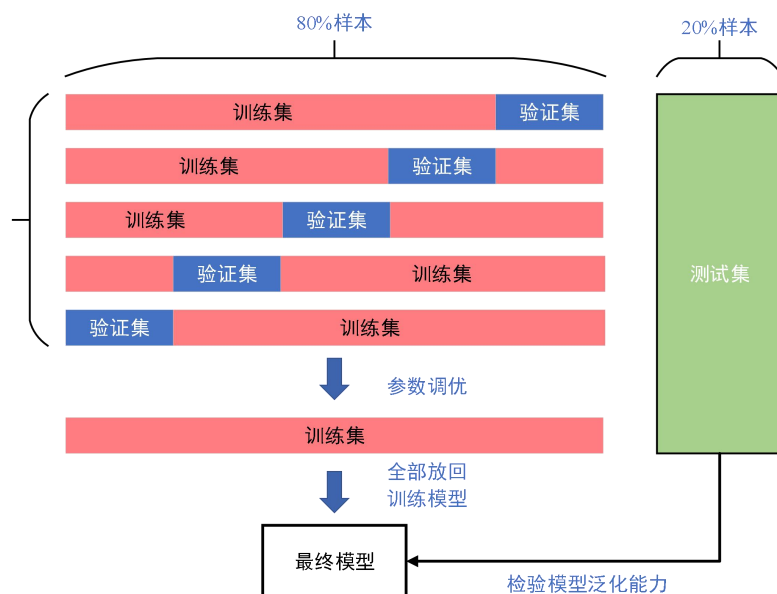


图 5-6 模型的训练及泛化性能检验的流程

5.3.2 模型的训练及泛化性能评估

本节中为验证回归模型在预测材料的弹性模量方面的有效性，对模型在测试集上的表现进行综合评估。选取的模型依旧是 BP 神经网络和极限学习机。模型的性能评估结果如表 5-2 所示，包括决定系数 (R^2)、均方根误差 (MSE) 和平均绝对误差 (MAE) 三个关键指标：

表 5-2 弹性模量预测模型预测结果的准确性评价

K 折	算法	输出	MAE	MSE	R^2
平均值	BP	杨氏模量	0.1567	0.042	0.9714
		剪切模量	0.0708	0.1668	0.9728
	ELM	杨氏模量	0.1923	0.0724	0.9856
		剪切模量	0.1576	0.0283	0.9895

为进一步验证两种模型的预测精度，使用误差指标和回归系数对不同模型进行性能评价。依旧通过对比平均绝对误差、均方误差两种误差评价指标，且结合各模型的回归系数，对模型预测精度进行进一步判断。如表 5-2 所示，基于 BP 神经网络模型杨氏模量的 MAE、MSE 和回归系数分别是 0.1567、0.042 和 0.9714，剪切模量的 MAE、MSE 和回归系数分别是 0.0708、0.1668 和 0.9728。极限学习机(ELM)模型杨氏模量的 MAE、MSE 和回归系数分别是 0.1923、0.0724 和 0.9856，剪切模量的 MAE、MSE 和回归系数分别是 0.1576、0.0283 和 0.9895。

图 5-7 中蓝色测试数据点与橙色预测数据点分布相对较为分散。在样本数量从 0 到 14 的范围内，部分预测值与测试值较为接近，说明在样本情况下，BP 神经网络对杨氏模量的拟合效果较好；但也存在明显偏离的点，表明在另一些样本中拟合效果欠佳。整体来看，预测值与测试值之间存在一定的偏差，没有呈现出非常紧密的对应关系。这意味着 BP 神经网络在学习杨氏模量相关特征时，未能完全捕捉到数据的内在规律，或者数据本身存在噪声干扰模型的拟合效果。数据点同样分布不均。与杨氏模量图相比，其孔隙率范围不同，但同样存在部分数据点预测值与测试值接近，部分偏离较大的情况。尽管有部分点重合度较好，但整体上预测值与测试值的差异依然存在。这说明对于剪切模量，BP 神经网络的拟合也存在一定的局限性，需要进一步优化网络结构、调整参数或者增加样本数量来提高拟合的准确性。对比两图可知，BP 神经网络对杨氏模量和剪切模量的拟合在不同样本下表现有差异。为提升拟合效果，可以改进 BP 神经网络，如改变

激活函数、增加隐藏层数量或神经元个数，同时对数据进行更严格的预处理，以减少噪声影响，从而提高模型对这两种模量的预测精度。

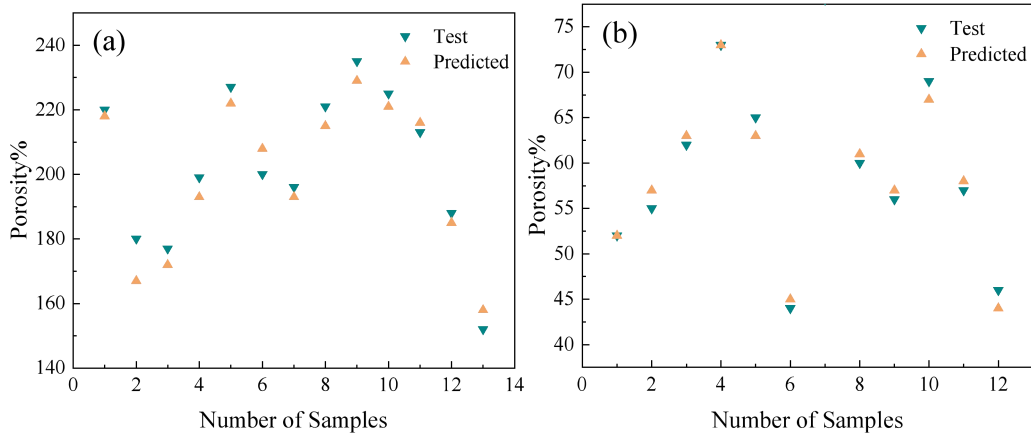


图 5-7 BP 神经网络拟合结果散点图：(a) 杨氏模量；(b) 剪切模量

由图 5-8 可知浅蓝色代表的测试数据点和深紫色代表的预测数据点分布较为紧密。大部分测试值与预测值较为接近，然而也有不少点之间存在明显差距，说明极限学习机对杨氏模量的拟合在不同样本上表现不稳定。整体来看，预测值和测试值之间的微小偏差表明极限学习机在学习杨氏模量相关特征时，形成高度一致的映射关系。剪切模量中预测值与测试值较为吻合，但整体上两者之间的差异仍然存在，说明极限学习机在拟合剪切模量时也存在一定的局限性。需要进一步优化模型结构、调整参数，或者扩充和清洗数据集，以提高拟合的准确性。极限学习机对杨氏模量和剪切模量的拟合效果相较于 BP 神经网络呈现较为良好的预测精度，在不同样本下预测值与测试值的匹配程度都较高。

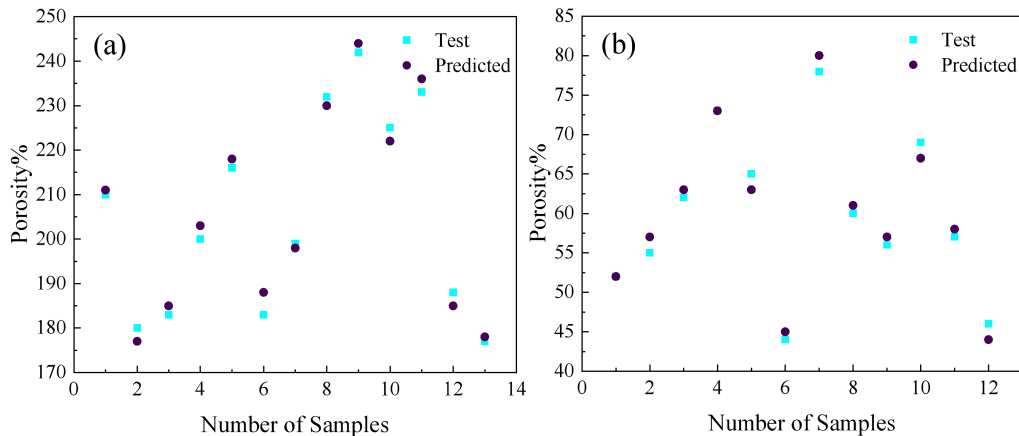


图 5-8 ELM 拟合结果散点图：(a) 杨氏模量；(b) 剪切模量

5.4 本章小结

本章基于第一性原理计算与机器学习方法，研究稀土元素掺杂氧化锆 TBCs 材料的抗 CMAS 腐蚀性能及弹性模量预测模型构建。通过高通量计算生成成分-性能数据集，采用 BP 神经网络和 ELM 算法，结合 5 折交叉验证方法，分别对表面能、断裂能、杨氏模量和剪切模量进行建模与预测。结果表明，ELM 模型在抗 CMAS 腐蚀性能预测中表现更优（表面能 $R^2=0.9757$ ，断裂能 $R^2=0.9740$ ），适合抗 CMAS 腐蚀性能的快速预测。而 BP 神经网络在弹性模量预测中误差更低（杨氏模量 $MAE=0.1567$ ，剪切模量 $MAE=0.0708$ ）。BP 神经网络在误差控制上占优，ELM 在回归拟合中更具优势，两者互补可为材料设计提供多维度参考。研究验证第一性原理与机器学习在小样本材料数据中的适用性，为 TBCs 材料的成分优化与性能设计提供了一种较为高效的参考方法。

第 6 章 总结与展望

6.1 总结

随着高效率燃气涡轮发动机不断发展,涡轮进口温度的提高是必然趋势,势必会对 TBCs 在高温环境下的服役性能提出更高的要求,带来更大的挑战。传统的 6-8 wt.%氧化钇部分稳定氧化锆 (6-8YSZ) 热障涂层在高温条件下容易受到 CMAS 的侵蚀而引发失效。针对这一现状,研究人员已经在 TBCs 的 CMAS 腐蚀防护技术方面开展大量的探索工作,但存在长时间防护效果不理想、涂层服役寿命偏短等诸多问题。本研究聚焦于传统氧化钇稳定氧化锆 TBCs 在高温下容易遭受 CMAS 腐蚀的问题,较为系统地对多元稀土元素掺杂在 TBCs 抗 CMAS 性能以及热力学性能方面的优化机制进行探索。通过将第一性原理计算、实验验证以及机器学习这几种方法相互结合,揭示稀土元素掺杂对于涂层材料的润湿性、相稳定性、力学性能以及抗 CMAS 腐蚀行为的调控规律。主要结论如下:

(1) La、Nd、Sm 等单种稀土元素的掺杂显著降低涂层表面能,并通过溶解-再结晶机制在 CMAS 接触界面形成高熔点稀土磷灰石层,有效抑制熔体渗透。其中, NdYSZ 体系因最低表面能 (3.130 J/m^2) 和 Griffith 断裂能 (6.934 J/m^2),表现出最优抗润湿性与界面结合稳定性。并且稀土掺杂提高涂层的体积模量 (LaYSZ 达 282.12 GPa) 和高温相稳定性,同时通过调控晶格畸变与氧空位分布,实现低热导率与高热膨胀系数的协同优化。此外, NdYSZ 的断裂韧性 ($2.283 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 和损伤容限 ($5.834 \mu\text{m}^{-1/2}$) 优于传统 YSZ,满足热震工况需求。

(2) 通过实验与理论计算相结合,研究多元稀土元素掺杂热障涂层 (REYSZ) 的抗 CMAS 腐蚀行为及热力学性能。通过第一性原理计算发现, REYSZ 的表面能 (3.10354 J/m^2) 和 Griffith 断裂能 (6.463 J/m^2) 均显著低于传统 YSZ (分别为 3.33415 J/m^2 和 8.218 J/m^2),表明其界面稳定性更高,抗润湿性更强。恒温腐蚀实验进一步验证,随着稀土元素掺杂量从 0% 增至 30%, CMAS 渗透深度降低 44.1% (从 $1200 \mu\text{m}$ 降至 $670.8 \mu\text{m}$), 30%REYSZ 表现出最优的抑制熔体渗透能力。第一性原理计算预测, REYSZ 的晶格声子热导率 ($2.267 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 和最小热导率 ($2.165 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 均低于 YSZ,同时热膨胀系数 ($7.593\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 更高,表明其兼具优异隔热性能与热匹配性,适合作为新型 TBCs 材料。

(3) 基于第一性原理计算与机器学习方法, 研究稀土元素掺杂氧化锆热障涂层材料的抗 CMAS 腐蚀性能及弹性模量预测模型构建。通过高通量计算生成成分-性能数据集, 采用 BP 神经网络和极限学习机 (ELM) 算法, 结合 5 折交叉验证方法, 分别对表面能、断裂能、杨氏模量和剪切模量进行建模与预测。结果表明, ELM 模型在抗 CMAS 腐蚀性能预测中表现更优 (表面能 $R^2=0.9757$, 断裂能 $R^2=0.9740$), 适合抗 CMAS 腐蚀性能的快速预测。而 BP 神经网络在弹性模量预测中误差更低 (杨氏模量 $MAE=0.1567$, 剪切模量 $MAE=0.0708$)。基于成分特征构建的弹性模量预测模型 ($R^2>0.92$) 和抗 CMAS 腐蚀性能预测模型 (误差 $<8\%$), 为高通量筛选新型 TBCs 材料提供一种较为高效的工具, 有望在一定程度上缩短热障涂层材料的研发周期。

6.2 展望

尽管本研究在抗 CMAS 腐蚀 TBCs 设计方面取得了一定进展, 但仍存在以下问题需进一步探索:

(1) 复杂环境下的长期稳定性: 当前研究聚焦于恒温腐蚀实验, 未来需模拟实际发动机中热-力-化学多场耦合环境, 评估涂层在循环热冲击、氧化及 CMAS 动态渗透下的长时服役行为。

(2) 机器学习模型泛化能力: 现有模型依赖有限数据集, 未来需要融合多尺度模拟与实验数据, 引入深度学习算法提升对复杂成分-结构-性能关系的预测精度。

(3) 工程化应用挑战: 实验室制备的涂层性能与工程化需求仍存在差距, 需优化 APS/EB-PVD 工艺参数, 解决涂层-基体界面结合强度与残余应力的控制难题。

参考文献

- [1] Zhang X F, Deng Z Q, Li H, et al. Al₂O₃-modified PS-PVD 7YSZ thermal barrier coatings for advanced gas-turbine engines[J]. *Npj Materials Degradation*, 2020, 31(4).
- [2] 郭洪波, 宫声凯, 徐惠彬. 先进航空发动机热障涂层技术研究进展[J]. *中国材料进展*, 2009, 28(Z2): 18-26.
- [3] 朱晨, 于建海, 郭亚飞, 等. 航空发动机热障涂层存在的问题及其发展方向[J]. *表面技术*, 2016, 45(01): 13-19.
- [4] Miller R A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1997, 6(1): 35-42.
- [5] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. *Science*, 2002, 296: 280-284.
- [6] 杨子毅, 付永强, 王优强, 等. YSZ 基热障涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2025, 54(05): 27-43.
- [7] 刘纯波, 林锋, 蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋势[J]. *中国有色金属学报*, 2007, (01): 1-13.
- [8] 周益春, 杨丽, 刘志远, 等. 涡轮叶片热障涂层隔热效果的研究进展[J]. *中国材料进展*, 2020, 39(10): 707-722.
- [9] Krause A R, Garces H F, Dwivedi G, et al. Calcia-magnesia-alumino-silicate (CMAS) induced degradation and failure of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings[J]. *Acta Materialia*, 2016, 105: 355-366.
- [10] 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(02): 10-20.
- [11] 高元明, 马文, 冯雪英, 等. 热障涂层材料制备技术的研究进展及失效分析[J]. *陶瓷学报*, 2024, 45(02): 248-268.
- [12] Girardeau J, Pailhes J, Sebastian P, et al. Turbine blade cooling system optimization[J]. *Journal of Turbomachinery*, 2013, 135(6): 61020.
- [13] Abedi H R, Salehi M, Shafyei A. Microstructure, tensile adhesion strength and thermal shock resistance of TBCs with different flame-sprayed bond coat materials onto BMI polyimide matrix composite[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26: 1669-1684.
- [14] 史天杰, 张鑫, 彭浩然, 等. 热障涂层材料体系研究现状及展望[J]. *热喷涂技术*, 2023, 15(02): 1-12.

- [15] Curry N, Markocsan N, Li X H, et al. Next generation thermal barrier coatings for the gas turbine industry[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(1-2): 108-115.
- [16] 贾宜委, 王鹤峰, 王宇迪, 等. 航空发动机涡轮叶片热障涂层研究现状[J]. *表面技术*, 2023, 52(11): 139-154.
- [17] Vaßen R, Traeger F, Stöver D. New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double-layer systems[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, 1(4): 351-361.
- [18] Shen Z Y, Liu Z, Huang Z Y, et al. Thermal shock life and failure behaviors of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ DCL TBCs by EB-PVD[J]. *Materials Characterization*, 2021, 173: 110923.
- [19] 罗学维, 徐春辉, 段帅帅, 等. 高熵热障涂层陶瓷材料研究进展[J]. *航空制造技术*, 2022, 65(03): 82-91.
- [20] 王志平, 战金滢, 刘延宽, 等. 热障涂层演变、失效理论及模型建立研究进展[J]. *表面技术*, 2023, 52(09): 39-62.
- [21] Nicholls J R, Lawson K J, Johnstone A, et al. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 151-152.
- [22] Shi Q Y, Yuan W H, Chao X Y, et al. Phase stability, thermal conductivity and crystal growth behavior of RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Yb}, \text{Ce}, \text{Gd}$) co-doped Y_2O_3 stabilized ZrO_2 powder[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, 84: 341-348.
- [23] 刘电超, 金国, 井勇智, 等. 稀土氧化物掺杂对 YSZ 热障涂层热物理性能影响的研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(24): 108-113.
- [24] 黄光宏, 甄真, 王鑫, 等. 多元稀土掺杂 YSZ 热障涂层的热物理和热循环性能研究[J]. *真空*, 2024, 61(02): 1-9.
- [25] Liu H F, Li S L, Li Q L, et al. Microstructure, phase stability and thermal conductivity of plasma sprayed Yb_2O_3 , Y_2O_3 co-stabilized ZrO_2 coatings[J]. *Solid State Sciences*, 2011, 13(3): 513-519.
- [26] 刘延宽, 李鑫林, 王志平. 稀土掺杂热障涂层体系及其荧光效应研究现状与发展趋势[J]. *表面技术*, 2024, 53(14): 15-31.
- [27] 王志刚, 刘仍谦, 谢敏, 等. Sc_2O_3 和 Y_2O_3 复合掺杂 ZrO_2 热障涂层陶瓷材料的组织结构与力学性能[J]. *材料工程*, 2024, 52(06): 139-146.
- [28] Zhang Y L, Guo L, Yang Y P, et al. Influence of Gd_2O_3 and Yb_2O_3 co-doping on phase stability, thermo-physical properties and sintering of 8YSZ[J]. *Chinese*

- Journal of Aeronautics, 2012, 25(6): 948-953.
- [29]Stecura S. Two-layer thermal barrier coating for high temperature components[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1977, 56(12): 1082-1085, 1089.
- [30]Stecura S. Advanced thermal barrier system bond coatings for use on nickel-, cobalt- and iron-base alloy substrates[J]. Thin Solid Films, 1986, 136(2): 241-256.
- [31]郭磊, 高远, 叶福兴, 等. 航空发动机热障涂层的 CMAS 腐蚀行为与防护方法[J]. 金属学报, 2021, 57(09): 1184-1198.
- [32]倪嘉, 史昆, 薛松海, 等. 航空发动机用热障涂层陶瓷材料的发展现状及展望[J]. 材料导报, 2021, 35(S1): 163-168.
- [33]Shan X, Zou Z H, Gu L J, et al. Buckling failure in air-plasma sprayed thermal barrier coatings induced by molten silicate attack[J]. Scripta Materialia, 2016, 113: 71-74.
- [34]Levi C G, Hutchinson J W, Vidal-Sétif M H, et al. Environmental degradation of thermal barrier coatings by molten deposits[J]. MRS Bulletin, 2012, 37(10): 932-941.
- [35]Krämer S, Yang J, Levi C G, et al. Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) deposits[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(10): 3167-3175.
- [36]杨姗洁, 彭徽, 郭洪波. 热障涂层在 CMAS 环境下的失效与防护[J]. 航空材料学报, 2018, 38(02): 43-51.
- [37]Song W J, Lavallée Y, Hess K, et al. Volcanic ash melting under conditions relevant to ash turbine interactions[J]. Nature Communications, 2016, 7: 10795.
- [38]Bansal N P, Choi S R. Properties of CMAS glass from desert sand[J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 3901-3909.
- [39]Wellman R, Whitman G, Nicholls J R. CMAS corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2010, 28(1): 124-132.
- [40]Li L, Hitchman N, Knapp J. Failure of thermal barrier coatings subjected to CMAS attack[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19: 148-155.
- [41]亢永霞, 白宇, 刘琨, 等. 热障涂层的 CMAS 腐蚀失效及对策研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(01): 282-288.
- [42]Li L, Clarke D R. Effect of CMAS infiltration on radiative transport through an EB-PVD thermal barrier coating[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008, 5(3): 278-288.

- [43] Braue W, Mechnich P. Recession of an EB-PVD YSZ coated turbine blade by CaSO_4 and Fe, Ti-Rich CMAS-type deposits[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(12): 4483-4489.
- [44] Wu J, Guo H B, Gao Y Z, et al. Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(10): 1881-1888.
- [45] Wu J, Guo H B, Abbas M, et al. Evaluation of plasma sprayed YSZ thermal barrier coatings with the CMAS deposits infiltration using impedance spectroscopy[J]. Progress In Natural Science-Materials International, 2012, 22(1): 40-47.
- [46] 郑蕾, 郭洪波, 郭磊, 等. 新一代超高温热障涂层研究[J]. 航空材料学报, 2012, 32(06): 14-24.
- [47] 白致铭, 郭磊, 梁天权, 等. 熔盐环境下热障涂层的等温热腐蚀行为研究[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(11): 123-127+134.
- [48] Vidal-Sétif M H, Rio C, Boivin D, et al. Microstructural characterization of the interaction between 8YPSZ (EB-PVD) thermal barrier coatings and a synthetic CAS[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 239: 41-48.
- [49] Shinozaki M, Clyne T W. The effect of vermiculite on the degradation and spallation of plasma sprayed thermal barrier coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 216: 172-177.
- [50] Garces H F, Senturk B S, Padture N P. In situ Raman spectroscopy studies of high temperature degradation of thermal barrier coatings by molten silicate deposits[J]. Scripta Materialia, 2014, 76: 29-32.
- [51] Kang Y X, Bai Y, Bao C G, et al. Defects/CMAS corrosion resistance relationship in plasma sprayed YPSZ coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 1320-1330.
- [52] Peng H, Wang L, Guo L, et al. Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits[J]. Progress in Natural Science-Materials International, 2012, 22(5): 461-467.
- [53] 王卫泽, 方焕杰, 黄继波. 防 CMAS 腐蚀热障涂层开裂的研究现状[J]. 表面技术, 2018, 47(08): 23-29.
- [54] 张小锋, 周克崧, 宋进兵, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积 7YSZ 热障涂层沉积机理及其 CMAS 腐蚀失效机制[J]. 无机材料学报, 2015, 30(03): 287-293.
- [55] 华云峰, 潘伟, 李争显, 等. 热障涂层抗腐蚀研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(09): 1976-1980.

- [56] Wu Y Y, Luo H, Cai C Y, et al. Comparison of CMAS corrosion and sintering induced microstructural characteristics of APS thermal barrier coatings[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(3): 440-447.
- [57] Costa G C C, Zhu D M, Kuils M J, et al. Reactivity between rare-earth oxides based thermal barrier coatings and a silicate melt[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101: 3674-3693.
- [58] Darolia R, Nagaraj B A. Method of forming a coating resistant to depositions and coating formed thereby[P]. US20030152797A1.2003.
- [59] Drexler J M, Aygun A, Li D S, et al. Thermal-gradient testing of thermal barrier coatings under simultaneous attack by molten glassy deposits and its mitigation[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(16-17): 2683-2688.
- [60] Krause A R, Garces H F, Senturk B S, et al. $2\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ thermal barrier coatings resistant to degradation by molten CMAS: part II, interactions with sand and fly ash[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(12): 3950-3957.
- [61] Krause A R, Garces H F, Herrmann C E, et al. Resistance of $2\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ top coat in thermal/environmental barrier coatings to calcia-magnesia-aluminosilicate attack at 1500 °C[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100(7): 3175-3187.
- [62] Drexler J M, Ortiz A L, Padture N P. Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca-Mg-Al-Si-silicate (CMAS) glass[J]. Acta Materialia, 2012, 60(15): 5437-5447.
- [63] 杨焕, 王思青, 王衍飞. 热障涂层用稀土锆酸盐陶瓷材料研究进展[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(09): 2331-2335.
- [64] 刘占国, 欧阳家虎, 夏校良, 等. 新型稀土锆酸盐材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(01): 32-40+25-26.
- [65] 王铀, 王亮. 新型锆酸盐基热障涂层材料的研究进展[J]. 中国表面工程, 2009, 22(06): 8-18.
- [66] Schulz U, Braue W. Degradation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) and volcanic ash deposits[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235: 165-173.
- [67] Perrudin F, Vidal-Sétif M H, Rio C, et al. Influence of rare earth oxides on kinetics and reaction mechanisms in CMAS silicate melts[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(14): 4223-4232.
- [68] Pan W, He S, Xue Q, et al. First-principles study on the heterogeneous formation of environmentally persistent free radicals (EPFRs) over $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ surface:

- Effect of oxygen vacancy[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 142: 279-289.
- [69] Guo Q, Xu S, Zhang X, et al. Microstructures and interfacial behavior of Ag-CuO/AlN system by air wetting and brazing: Experiments and first-principles calculations[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(8): 4963-4974.
- [70] Li Z, Lei N, Long D, et al. The structure and electronic properties closely related to piezoelectricity of BaZrO₃-modified K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free ceramics: First-principle study[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(9PB): 15513-15519.
- [71] Li J, Cheng M, Wang C, et al. Effects of Mn on the interface bonding and mechanical properties of TiC reinforced steel matrix composites[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(9PB): 16650-16662.
- [72] Alhushaybari A, Iotaibi M F, Zeeshan, et al. Machine learning approach using Levenberg Marquardt artificial neural networks for magnetized ternary hybrid nanofluid across a permeable moving wedge[J]. *Separation Science and Technology*, 2025, 60(7): 918-930.
- [73] Xue J, Shi H, Zhang Q, et al. Attention-Seeking Strategies: An Investigation of Sexual Assault Organizations' Communication Tactics on Twitter[J]. *Nonprofit and Voluntary Sector Quarterly*, 2025, 54(2): 378-410.
- [74] Liu C, Mostafavi A. FloodGenome: interpretable machine learning for decoding features shaping property flood risk predisposition in cities[J]. *Environmental Research: Infrastructure and Sustainability*, 2025, 5(1): 015018-015018.
- [75] Pornpawee S, Nam V H, Suttipong T, et al. Predicting post-IPO financial performance: a hybrid approach using logistic regression and decision trees[J]. *Journal of Asian Business and Economic Studies*, 2025, 32(1): 52-65.
- [76] Yi H, Che J W, Liang G Y, et al. Effect of rare earth elements on stability and sintering resistance of tetragonal zirconia for advanced thermal barrier coatings[J]. *Crystals*. 2021, 11(3): 287.
- [77] Wang J S, Sun J B, Jing Q S, et al. Phase stability and thermo-physical properties of ZrO₂-CeO₂-TiO₂ ceramics for thermal barrier coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(7): 2841-2850.
- [78] Guo L, Li M Z, Ye F X. Phase stability and thermal conductivity of RE₂O₃ (RE = La, Nd, Gd, Yb) and Yb₂O₃ co-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ ceramics[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6): 7360-7365.
- [79] Shen Z Y, Liu Z, Mu R D, et al. Y-Er-ZrO₂ thermal barrier coatings by EB-PVD:

- thermal conductivity, thermal shock life and failure mechanism[J]. *Applied Surface Science Advances*, 2021, 3: 100043-100049.
- [80] Feng J, Ren X R, Wang X Y, et al. Thermal conductivity of ytterbia-stabilized zirconia[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(1): 41-44.
- [81] Zheng H Z, Chen Z, Li G F, et al. High-temperature corrosion mechanism of YSZ coatings subject to calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS) deposits: first-principles calculations[J]. *Corrosion Science*, 2017, 126: 286-294.
- [82] Yang W Q, Ye F X, Yan S, et al. The corrosion behaviors of thermal barrier material of M-YTaO₄ attacked by CMAS at 1250 °C[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(7): 9311-9318.
- [83] Yu J, Lin X, Wang J J, et al. First-principles study of the relaxation and energy of bcc Fe, fcc-Fe and AISI-304 stainless steel surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(22): 9032-9039.
- [84] Li B T, Chen Z, Zheng H Z, et al. Wetting mechanism of CMAS melt on YSZ surface at high temperature: first-principles calculation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 811-818.
- [85] 王为, 汤振雷, 占春耀, 等. 铝-稀土金属间化合物形成焓的计算[J], *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(12): 2100-2105.
- [86] 汪俊, 张宇轩, 种晓宇, 等. 高温热障涂层材料研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(12): 3758-3779.
- [87] Chen X Q, Niu H, Li D, et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(9): 1275-1281.xi
- [88] Huanjie F, Peng Z, Yongxin W, et al. Research on aggressiveness of CMAS+NaVO₃ mixtures towards thermal barrier coatings from the perspective of physical and chemical characteristics[J]. *Corrosion Science*, 2023, 223.
- [89] 闵婷, 高义民, 李烨飞, 等. 第一性原理研究碳化铬的电子结构、硬度和德拜温度[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(02): 271-275.
- [90] 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, (09): 9069-9076.
- [91] 赵泓旭, 邓春明, 付朗, 等. 用于热障涂层的锆酸钪材料研究进展[J]. *表面技术*, 2022, 51(02): 116-128.
- [92] 方焕杰. 氧化铝-氧化硅基与氧化锆基抗 CMAS 腐蚀热障涂层制备与性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2022.
- [93] 严辉, 杨巍, 宋雪梅, 等. 第一原理方法在材料科学中的应用[J]. *北京工业大学学报*, 2004, (02): 210-213.

- [94] 马驰, 赵亮, 梅雪松, 等. 基于粒子群算法与 BP 网络的机床主轴热误差建模[J]. 上海交通大学学报, 2016, 50(05): 686-695.
- [95] 徐睿, 梁循, 齐金山, 等. 极限学习机前沿进展与趋势[J]. 计算机学报, 2019, 42(07): 1640-1670.

攻读硕士学位期间取得学术成果

一、发表学术论文

- [1] Ye D, **Wu F**, et al. Research on modified thermal barrier coatings against CMAS corrosion driven by mechanism - data hybrid model[J]. Coatings, 2024, 14(12): 1513. (SCI)

二、专利

已获授权发明专利

- [1] 叶东东, **吴飞翔**, 等. 一种基于代理模型的抗 CMAS 热障涂层材料开发方法 [P]. 中国: ZL202410175650.3, 2024-07-30.

三、参研项目

- [1] 国家自然科学基金 (52205547), 基于太赫兹时域光谱技术的热障涂层结构完整性评价研究, 2023.01-2025.12, 在研, 参与;
- [2] 安徽省重点研发计划项目 (2022a05020004), 数字驱动的航空发动机热障涂层延寿关键技术研究与应用, 2022.01-2024.12, 结题, 参与;
- [3] 安徽省高校优秀青年科研项目 (2024AH030006), 航空发动机热障涂层寿命预测技术及应用 2024.06-2027.05, 在研, 参与。

致谢

时光如白驹过隙，转瞬即逝，硕士阶段的学习和生活即将随着毕业论文的完成而画上句号。回首十九年的求学生涯，这条道路上既有面对挫折时的焦虑与彷徨，也有突破自我后的喜悦与振奋。在学习中，我不断成长，这段求学经历无疑是我人生中最璀璨的一抹亮色，我将永远铭记于心。

随风潜入夜，润物细无声，首先，我要向我的导师叶东东副教授致以最崇高的敬意和最诚挚的感谢。三年前，当我初入实验室，对热障涂层领域一无所知，是您一路悉心指导，倾注了无数心血。从确定选题到开拓研究思路，从设计实验到雕琢论文撰写，每一个环节都凝聚着您的辛勤汗水。您严谨的治学态度、追求卓越的工作作风、渊博的专业知识以及和蔼可亲的人格魅力，如明灯照亮我前行的道路，让我受益终生。我深知自己与您的学术水平还有很大差距，唯有在未来的工作中全力以赴，方能不负您的悉心栽培。

万爱千恩百苦，疼我孰知父母，父母的爱深沉而无私，他们用最质朴的行动，成为我前行路上最坚实的后盾。是他们的全力支持，让我能抛开一切顾虑，轻装上阵。求学二十余载，我力求做人堂堂正正、做事无愧于心，却唯独觉得亏欠父母太多。常年在外出求学，与他们相伴的时光少之又少。只愿父母身体安康，生活顺遂，尽享天伦之乐。

今日乐相乐，别后莫相忘，我还要衷心感谢课题组的各位老师，在日常学习中为我提供了诸多便利与帮助；感谢师兄李瑞，毫不保留地传授给我实验技能和科研技巧；感谢许书恒、陈晴晴、王文静、王锦、张锦程、傅学斌、陆金龙等同学，在研究过程中给予我莫大的支持；也要感谢蔡磊、侯亮亮、华鹏，在生活中为我提供了无微不至的关怀。山高水长，愿我们都能前程似锦，初心如愿。

最后，我要向所有教育过我、支持过我、帮助过我、关心过我的老师、同学、朋友和家人，献上我最真挚的谢意和最美好的祝愿。愿我们都能在各自的人生道路上绽放光彩，为社会贡献自己的力量。在此，也衷心祝愿伟大的祖国繁荣昌盛，国泰民安！

尚德敏学 唯实惟新

