

基于稀土离子荧光特性的智能温敏涂层研究现状

田浩亮¹, 王浩², 金国², 张保森³, 王长亮¹, 郭孟秋¹,
杜修忻¹, 王天颖¹, 张昂¹, 肖晨兵¹

(1. 中国航发北京航空材料研究院 航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095)

(2. 哈尔滨工程大学 表界面科学与技术研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(3. 南京工程学院 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211167)

摘要: 智能温敏涂层是一种新兴的功能性涂层, 其具有实时检测温度变化的功能, 可以在涂层使用过程中及时发现和及时处理温度的异常, 减少了外部测温装置检测的误差以及测温时的不便利性。本文详细介绍了航空发动机温度检测的研究现状, 并介绍了稀土荧光离子检测温度时所利用的上转换发光的原理。其测温优势在于实时检测, 没有外接测温等方式对工件的形状尺寸要求, 没有测温延迟。但不同稀土离子的测温温度段存在较大不同, 无法兼顾所有的温度范围。还介绍了基于稀土荧光离子的温敏热障涂层的应用原理, 该涂层在应用于航空发动机测温以及热障涂层性能检测等方面具有较大优势。总结了各国学者研究的不同的材料体系及其温度检测范围, 分析了温敏热障涂层目前的应用现状以及未来发展趋势。

关键词: 温度检测; 稀土离子; 上转换发光; 光学温度测量; 温敏热障涂层

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3777-09

稀土荧光离子的温度测量是基于稀土离子的上转换发光原理。通过检测稀土荧光离子光谱的特征参数(如强度、峰形、温度等)来表征温度^[1]。上转换发光是固体材料中掺杂稀土离子吸收多个长波光子和发射短波光子的过程^[2-4]。稀土离子光谱最早发现于1906年, 迄今为止已过了1个多世纪。最初是由Becquerel在研究矿石光谱时偶然发现一种含有稀土元素的矿石具有非常尖锐谱线^[5]。1937年, Nuebert首次提出利用发光材料的光谱特性进行温度探测。1990年, Berthou等人第1次提出了基于荧光强度比(FIR)光温传感的优异性^[6], 而将稀土荧光离子加入到热障涂层中对热障涂层缺陷进行检测以及对内部界面处温度进行检测。Hui等^[7]研究了Eu³⁺掺杂和退火对氧化锆荧光粉结构和荧光的影响, 证明了其应用于热障涂层中的可能性。Zhao等^[8-10]在YSZ热障涂层中添加Eu稀土元素, 测量了高温老化性能, 光致发光压电光谱, 热循环行为及失效机理等。为满足航空发动机更高温度, 更高精度和实时检测的温度测量需求, 本文主要介绍了稀土荧光离子测温机理和温敏热障涂层研究现状, 并探究了更高测温温度的稀土离子掺杂的智能温敏涂层制备的可行性。

1 航空发动机温度检测的研究现状

航空发动机的研制和发展是一项涉及空气动力学、工程热物理、传热传质、机械、强度、传动、密封、电子、自动控制等多学科的复杂综合性系统工程, 需要大量先进且精准的测试方法进行辅助才能有效促进其发展^[11]。温度是反映航空发动机工作状态的重要过程参数, 在发动机研发以及使用过程中, 温度是发动机热端部件性能的最关键参数^[12]。随着科技发展, 高温测试技术种类逐渐增多, 部分技术趋于成熟, 测温上限以及精度也在逐渐提高。航空发动机温度检测方式主要有2种, 分别为金属表面温度测量技术和燃气高温测量技术。

金属表面温度测量技术主要有热电偶、示温漆、超声波测温、液晶测温、红外测温技术、晶体测温技术、测温贴片等。热电偶测温技术经历了从壁温热电偶向薄膜热电偶的发展。相对于壁温热电偶, 薄膜热电偶具有体积小(热容量小)、灵敏度高、便于安装、温度测量范围宽、动态响应时间短、响应快、集成度高和稳定性强等优点^[13]。但是薄膜热电偶对于高温旋转件的测量仍然存在着普通热电偶的缺点。示温漆是一种由温度变化引

收稿日期: 2021-02-22

基金项目: 国家自然科学基金(52075508); 北京市科技新星培养计划(Z191100001119040); 国家科技重大专项(2017-VII-0012-0109)

作者简介: 田浩亮, 男, 1986年生, 博士, 高级工程师, 中国航发北京航空材料研究院航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095, 电话: 010-62496449, E-mail: haoliangtian@163.com

起化学试剂产生物理或化学变化，从而导致颜色变化，并以此进行温度测量的涂料。其优点为适用于发动机中转动部件、复杂结构件以及大面积表面的测温，且测温过程对发动机无损坏，不影响发动机工作过程中的表面气流状态。其明显缺点为示温漆判读方法一般采用人工法，测温误差较大。而且判读时一般需要对发动机进行拆卸^[14]。超声波测温技术是以超声波传播速度与介质温度有确定函数关系为原理进行测温的。其主要优点为测温范围广、精确度高、稳定性好、抗干扰性能优越、能进行连续测量等^[15]。缺点主要为容易受烟气、雾气等的影响，在线监测困难。液晶测温技术是利用一种热色液晶能随温度变化而显示出不同的颜色来进行测温的。其优点主要为能以彩色显示全场的温度分布，对流场和温度场的干扰极小，精度和分辨率较高。但是每种热色液晶的显色范围比较窄加大了其使用难度^[16]。红外测温技术理论依据为普朗克辐射定律。其显著优点为对工件无接触、无损坏、测温范围广、灵敏度高、响应快，可在发动机工作状态下进行温度测量^[17]。缺点是烟雾和粉尘颗粒对辐射光的反射叠加问题使得测量误差变大，且视场有限。晶体测温技术是利用晶体缺陷的热稳定性，通过缺陷浓度与测试温度之间的函数关系进行温度测量。该技术具有明显的非侵入特征、传感器体积小、无需测试引线、测温精度高等优点。但是晶体测温在安装及拆卸晶体时晶体存活率较低，而且对封装工艺、标定技术要求较高^[18]。测温贴片采用的是温度敏感变色测温技术，温度变化通过贴片颜色变化显示出来。该技术特别适用于难以直接测量的物体表面，且测量精度较为准确。缺点是在高温旋转件等部位容易脱落，测温效果一般^[19]。此外，还有多波长温度测量和谱色温度测量，采用多光谱的方法进行测温具有辐射测温响应快，无测温上限的优点。但是存在着只能实现点温度测量的缺点，而且恶劣的环境也会对测量造成精度降低的后果^[20]。

燃气高温测量技术是一种间接分析的方法，是通过分析燃气中各组分的含量来间接地推算燃气温度。主要技术有燃气分析法、平面激光诱导荧光法、自发(线性)拉曼散射法、相干反斯托克斯光谱法。燃气分析法具有工程实用性强、测温范围广、测温精度高、可以准确换算出燃气温度等优点，但是此方法单点取样需要花费较长的时间^[21]。平面激光诱导荧光法具有高的空间分辨力和时间分辨力，能够测量不稳定的组分，并且还可以用来测量燃烧温度等优点，但是在高温高压下，由于荧光的淬熄效应可能会收不到荧光光谱。自发(线性)拉曼散射法的优点是可用单波长激光器同时测量温度和组分，且对碰撞猝熄不敏感。但是在实际的燃烧系统中，此方法可得到的信噪比太低，即有烟灰会对测量造成较

大影响。相干反斯托克斯光谱法具有高强度、高的抗干扰能力和相干特性，适用于较为恶劣燃烧环境的温度及组分浓度测量的优点，但是此方法一般适用于低速燃烧机理的研究中，根本不适用于固体火箭发动机喷管尾流的强脉动超声速湍流的研究^[22]。

2 稀土荧光离子检测温度的研究现状

稀土离子的发光机制主要有上转换发光和下转换发光 2 种。Bloembergen 实验室早在 1959 年就提出稀土离子掺杂上转换材料^[23]。上转换是一种反斯托克斯过程，它吸收 2 个或多个低能激发的光子以产生高能光子。而下转换发光是斯托克斯过程，其通常将紫外区域中的高能光子转换为可见或红外区域中的 1 个或多个低能量光子。其主要特征是将高能光子转换为低能光子^[24]。稀土离子的上转换发光是由其 4f 电子能级间的跃迁实现的，根据 2004 年 Auzel 教授^[25]研究表明，上转换发光的发光机理主要有激发态吸收(ESA)上转换过程，能量传递上转换(ETU)过程，光子雪崩(PA)上转换过程 3 种。激发态吸收过程为单个离子进行的连续多光子吸收过程，在此过程中实现上转换发光。能量传递上转换过程是单个离子或多个离子进行的连续多光子吸收过程，从而引发的上转换发光现象。光子雪崩过程(PA)是激发态吸收和能量传递 2 种过程共同作用的结果。具体的微观过程如图 1 所示^[26]。

稀土离子掺杂材料的光温传感器原理是部分发光材料光谱变化与温度变化有关，确定温度变化与光谱变化之间的关系即可借此进行测温。根据稀土荧光离子在不同温度下的光谱要素变化，稀土离子掺杂材料的温度传感器主要分为 6 种：根据光谱峰位置、谱带形状、频带

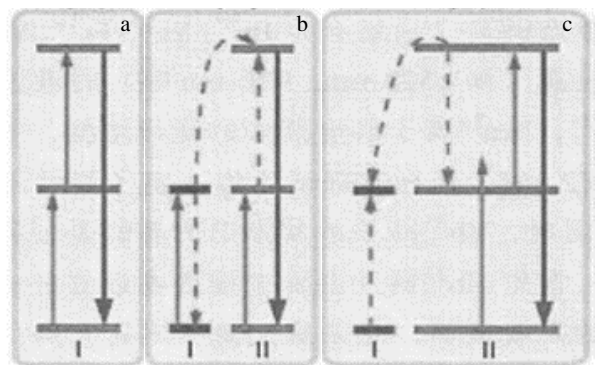


图 1 上转换能量传递过程：激发态吸收(ESA)；能量转移上转换(ETU)；光子雪崩(PA)

Fig.1 Upconversion energy transfer process: (a) excited state absorption (ESA); (b) energy transfer upconversion (ETU); (c) photon avalanche (PA)^[26]

宽度、荧光强度、极化率和生命周期等要素进行温度测量^[27]。Jaque 等^[28]研究表明，温度变化对发光有不同影响，如图 2 所示，其中红色曲线代表温度较高条件下的光谱，蓝色代表温度较低条件下的光谱。

目前应用最广泛的稀土离子掺杂材料的光温传感器主要采用荧光强度比技术(fluorescence intensity ratio, FIR)。荧光强度比技术是根据 2 个发光峰强度比值的变化反映温度变化，并以此进行测温。在一对热耦合能级在不同温度的影响下向低能级跃迁时，2 个能级所产生的荧光强度比值是不同的，可以有效反映温度变化，从而进行温度测量。

根据热力学统计原理，在热平衡条件下，能级的粒子数满足玻尔兹曼分布，即^[29-31]：

$$N_x = g_x \exp\left(-\frac{E_x}{kT}\right) \quad (1)$$

式中， N_x 是能级 x 的粒子数； g_x 是能级 x 的简并度； E_x 是能级 x 的能量； k 是玻尔兹曼常数， $k=1.38 \times 10^{-23}$ J/K； T 是绝对温度 (K)。

对于稀土上转换发光材料，稀土离子由能级 x 跃迁到能级 y 的发光强度可以表示为：

$$I_{xy} = N_x \omega_{xl} A_{xl} \quad (2)$$

式中， I_{xy} 是能级 x 跃迁到能级 y 对应的发光强度； ω_{xl} 是能级 x 跃迁到能级 l 对应的角频率； A_{xl} 是能级 x 跃迁到能级 l 对应的辐射跃迁概率。

则荧光强度比可以表示为：

$$FIR = \frac{I_{xl}}{I_{yl}} = \frac{g_x A_{xl} \omega_{xl}}{g_y A_{yl} \omega_{yl}} \exp\left(\frac{-\Delta E_{xy}}{kT}\right) = C \exp\left(\frac{-\Delta E_{xy}}{kT}\right) \quad (3)$$

式中， C 是比例常数， $C=(g_x A_{xl} \omega_{xl})/(g_y A_{yl} \omega_{yl})$ 。可以看出，

荧光强度比与玻尔兹曼常数存在一定的关系。当温度发生改变时，荧光强度比 FIR 也会随之发生相应的改变。在一定的温度范围内，FIR 值变化越大，测温体系的温度分辨率也越高。

早在 1990 年，Berthou 等人^[32]以氟化物玻璃为基材，以 972 nm 半导体激光器为泵浦源，研究了共掺 Er^{3+}/Yb^{3+} 稀土发光材料。结果表明，该离子对在 20~200 °C 的范围内测温精度达到了 2 °C。这是有关稀土发光材料作为温度传感器最早的研究。法国 Maurice 等人^[33]在 1994 年进行了 Er^{3+} 掺杂 SiO_2 材料的光学温度传感器的研究。实验结果表明，该材料体系下光学温度传感器工作温度为 913 K，该实验使得最高工作温度得到了提高。Dos Santos 等人^[34]在 1998 年对 Er^{3+}/Yb^{3+} 离子对在石英光纤中共掺杂的实验进行了研究。结果表明，这种材料在 300~800 K 的温度范围内，灵敏度已经达到了光温传感器的一般使用要求。法国学者 Maurice 等^[35]在 1997 年在 Pr^{3+} ：ZBLAN 玻璃中发现了 3P_0 和 $(^3P_1+^1I_6)$ 耦合能级对，该能级对在 -45~255 °C 温度区间内达到了 1 °C 的测温精度。澳大利亚的学者 Wade^[36]等在 1999 年发现 Nd^{3+} 的 $^4F_{5/2}$ 和 $^4F_{3/2}$ 能级对具备作为光温传感器的使用要求，且在 273~773 K 的宽温度范围内测温精度可以达到 2.5 K。Dos Santos 等人^[37]在 1999 年研究了硫化物玻璃 $Ga_2S_3:La_2O_3$ 掺杂 Er^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子的光温传感性质。测量结果表明从 293 K 到 493 K 范围内的温度传感性质，测量精度达到了 0.3 °C。Dong 等人^[38]主要对稀土元素 Er^{3+} 的测温能级对进行了研究。研究结果表明，其中 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 耦合能级对在 295~973 K 的宽范围内的最大测温灵敏度可达 $0.0051 K^{-1}$ ，测温分辨率为 0.3 K，比较适合应用于高温区温度的测量。闫玲玲^[39]在 2012 年以三氯

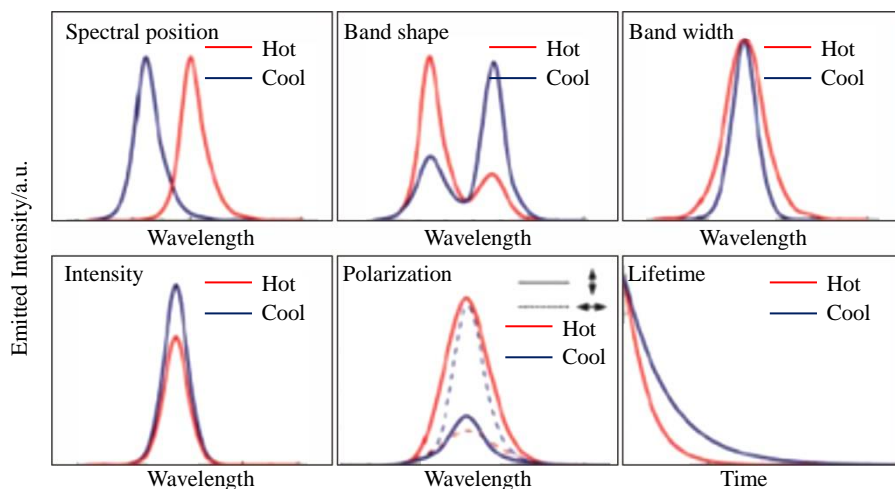


图 2 温度变化对发光的不同影响

Fig.2 Different effects of temperature change on luminescence^[28]

化钇，稀土氯化物，联吡啶为原料制备了稀土掺杂联吡啶探针分子，研究了掺杂不同稀土元素对温敏漆测温范围的影响。研究表明，掺杂钇后温敏漆在 30~35 °C 温度区间内荧光强度变化率最大，灵敏度最高。钕掺杂温敏漆荧光强度变化率及灵敏度在 25~30 °C 区间内较高。在 30~35 °C 区间内，钆掺杂的温敏漆灵敏度均高于未掺杂温敏漆。3 种稀土掺杂温敏漆的灵敏度比较结果表明，钇掺杂温敏漆的灵敏度最高。Xu 等人^[40]在 2012 年以 $^3F_{2,3}$ 和 3H_4 为热耦合能级对，在温度范围为 297~703 K 内测量出 $^3F_{2,3}$ 和 3H_4 能级对激发的荧光强度比值，验证了该能级对用于光温传感器的可行性。Rakov 等人^[41]在 2012 年制备了共掺 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的硅酸钇粉末，并研究了该粉末在 300~600 K 温度范围内的发射光的荧光强度比。实验结果表明，在该温度区间内这种材料的测温精度和敏感度比较高。Rai 等人^[42]制备了掺杂 Eu^{3+} 、 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 稀土离子的 Y_2O_3 荧光粉并研究了从 300 K 到 600 K 该材料的上转换光谱，实验结果表明该材料有比较高的测温敏感度和精度。Zheng 等人^[43]制备了 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 稀土离子共掺杂的 $\beta-NaLuF_4$ 晶体。对材料的发射谱结果分析表明，该材料在 303~523 K 温度范围可以作为高精度的温度传感计。齐海岳^[44]利用 Tm^{3+} 离子的热耦合能级对 $^3F_{2,3}$ 和 3H_4 ，分别分析了裸核 $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ 纳米晶和 $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}/NaYF_4$ 纳米晶，在温度范围为 310~430 K 内应用荧光强度比测温技术研究样品的温度特性。结果证明， $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}/NaYF_4$ 纳米晶在生物荧光测温方面有很好的应用前景。田媛媛^[45]在 2017 年采用熔盐法成功合成了掺杂 Yb^{3+}/Er^{3+} 的 $YNbO_4$ 纳米基质材料，在 980 nm 激光的激发下，测量了 $YNbO_4$ 纳米荧光粉在 298 K 到 673 K 温度范围内的绿光部分的变温上转换发射光谱，发现源于其热耦合能级 $^2H_{11/2}$ 与 $^4S_{3/2}$ 的荧光强度比依赖于温度，通过理论公式拟合得到在温度 420 K 附近荧光粉的最大温度传感灵敏度约为 $0.0072 K^{-1}$ 。因此该材料体系在基于 980 nm 激发的上转换发光材料用于温度传感的研究具有十分重要的意义。

3 基于稀土荧光离子的温敏热障涂层研究现状

3.1 温敏热障涂层研究需求

热障涂层是一种可以有效绝热，保护涂层抗氧化的涂层系统。从 20 世纪 80 年代发展至今，热障涂层已逐渐应用于航空航天发动机、微电子、光学结构组件和防护层等高温部件并得到了快速发展^[46]。目前热障涂层的结构形式主要有 3 种，分别为双层结构，多层结构和梯度结构，其简要结构图如图 3 所示，目前应用最为广泛的是双层结构^[47]。

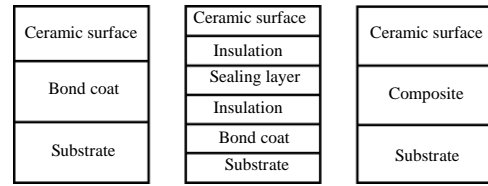


图 3 热障涂层常见结构

Fig.3 Common structure of thermal barrier coating^[47]

而在热障涂层服役过程中，温度变化对热障涂层寿命有很大的影响，其中服役过程中由于表面温度与基底界面温度之间的温度差异容易导致涂层产生垂直裂纹与界面剥离。在目前广泛应用的测温技术中，示温漆测温范围达不到热障涂层工作温度且测量精度一般；红外测温技术虽属于非接触测温，但在高温下受测量距离、物体发射率、烟尘等的影响较大，从而导致测量精度很差；热电偶测温虽然精度较高，但在一定时间内达到热平衡才能实现测温目的，所以存在延迟现象。因此要想准确测量涂层内部温度，目前只能采用通过在热障涂层内部掺杂稀土荧光元素，在服役后，根据荧光材料的光谱宽度、荧光强度、荧光寿命等的变化，研究其与温度的关联性以此达到对热障涂层服役温度实时监测的目的^[48]。Clarke 等人^[49]对 Eu^{3+} 掺杂 YSZ 涂层的荧光强度与 0~1200 °C 范围内服役的映射关系进行了研究，并给出了该温度范围内涂层荧光强度的衰退曲线，为科学预测涂层剩余寿命提供了理论依据，指出了采用荧光材料对热障涂层检测的可行性。

3.2 温敏热障涂层研究现状

Gentleman^[50]在其博士论文中指出，传统上，材料发光发射的 3 个特性被用来测量温度：观察峰位偏移、相对峰值强度和发光寿命衰减。第 1 种方法是测量单个发光跃迁随温度的变化，但是在远高于室温的温度下出现广泛的光谱展宽，峰值偏移测量变得越来越不可靠，因此，峰值偏移测量不适用于温度范围远高于室温（超过 1000 °C）的热障涂层应用。第 2 种技术是测量峰值强度比。这项技术是在特定浓度下监测发光离子的不同激发态引起的 2 个不同发光峰相对强度的变化。虽然目前正在探索将该技术应用于热障系统，但仍有待观察的是，在发动机硬件上常见的钙镁铝硅酸盐 (CMA) 或其他碎屑的小沉积物可能会影响观察到的光谱强度并使温度测量无效。第 3 种方案是发光寿命衰减。通过测量，可以提取衰变时间，从而得出寿命-温度关系，随后可根据材料的发光寿命校准温度。而且这种技术对浓度微小变化所导致的不确定性并不敏感，使得发光寿命技术特别适用于非常高的温度测量。Li 等^[51]选择镍基高温合金

Hastelloy X 为基板，在基板上沉积 120 μm 厚的 NiCoCrAlY 粘结层，粘结层上沉积 20 μm 厚的 YSZ:Eu³⁺ 中间层，最后沉积 180 μm 厚的 YSZ 面层，涂层结构如图 4 所示。对于具有 Eu³⁺ 掺杂 YSZ 发光中间层的样品，发光强度图显示分层区域与周围附着区域之间具有良好的对比度。这说明通过加入 Eu³⁺ 掺杂的氧化钇稳定氧化锆，成功地实现了 APS-TBCs 的分层指示(YSZ:Eu³⁺型)发光层。Wen 等^[52]通过在 1151 和 1121 $^{\circ}\text{C}$ 2 个温度下，对 7%Y₂O₃ 稳定 ZrO₂(YSZ) 电子束物理气相沉积 (EB-PVD)/(Ni, Pt)Al/CMSX-4 TBCs 进行热循环试验，研究了 PLPS 光谱特性（峰偏移、峰宽和峰面积比）随热循环的变化。观察到平均热生长氧化物（TGO）应力及其标准差和峰面积比随热循环而发生系统变化，表明这些特征可用于 NDI 和剩余寿命的测定。评估了光激发荧光压电光谱（PLPS）测量的适用性。Sohn 等^[53]也利用光激发荧光压电光谱（PLPS）研究了热生长氧化物（TGO）和 TBC 涂层界面的结构完整性，研究了热障涂层（TBCs）的降解与热循环的关系。Étienne 等^[54]通过在溶胶-凝胶前驱体中的磷光体浆料中浸涂，成功地在 Ni (Pt, Al) 涂层上沉积了 100~150 μm 厚的多层 TBC 结构，包括分布在整个厚度上的 3 个 Eu、Er 和 Dy 掺杂薄层。Y³⁺ 部分被取代为通过非侵入性成分修饰来优化 YSZ:Ln 荧光粉的发光强度提供了一个有效的解决方案，特别是在 Eu³⁺ 存在的情况下，高掺杂量可以获得明亮的发光强度。在所研究的所有掺杂剂中，Eu³⁺、Er³⁺ 和 Dy³⁺ 在 YSZ 中的发光最亮，在可见光谱的红色、绿色和蓝色区域分别呈现出不同的发射峰，使得它们能够兼容制造用于深度传感的多波长 TBC 传感器。对其微观结构和发



图 4 分层指示涂层示意图

Fig.4 Schematic diagram of layered indicating coating

初步观察，证实了这种结构作为 TBC 光学传感器在整个光特性的厚度范围内发光传感的潜力。这些结果为将来利用非接触式荧光测温方法研究其全厚度温度和热梯度传感能力提供了有希望的前景。这些研究表明温敏热障涂层是具有可行性的。

Yang 等^[55]研究证明，由于热障涂层是通过电子束蒸发或等离子喷涂沉积的，因此在沉积过程中，也可以将稀土离子嵌入涂层内的特定预定位置。在沉积过程中，通过这些位置嵌入 Eu³⁺ 离子，可以在温度梯度下监测涂层表面和 TBC 与底层合金之间的界面温度（温度梯度高达 1100 $^{\circ}\text{C}$ ）。该研究采用电子束沉积将 1at% Eu³⁺ 掺杂的 YSZ 涂层沉积到标准厚度为 140 μm 的 EB-PVD8YSZ 热障涂层顶部。研究表明，从样品中收集的 606 nm 峰的发光强度在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的 PO₂ 含量为 10~15 $\mu\text{g/g}$ 时首次降低。Saunak 等^[56]测试了 3 种掺杂铈绿石，包括 La₂Zr₂O₇:Eu、La₂Hf₂O₇:Eu 和 Nd₂Zr₂O₇:Eu，以确定它们的寿命随温度的变化。这些样品是用一种简单的燃烧合成方法制成的。使用金属硝酸盐（硝酸镧、硝酸铈、硝酸铈）、氧化硝酸盐（硝酸钆、硝酸铈）和甘氨酸的化学计量摩尔比制备水溶液。样品以 4 mol% 的浓度掺入铈。结果表明，La₂Hf₂O₇:Eu 和 La₂Zr₂O₇:Eu 可分别测量约 600 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 的表面温度。Stenders 等^[57]采用溶胶-凝胶法制备了 Eu 和 Tb 掺杂的氧化钇薄膜和掺 Eu 的氧化铝薄膜。使用尺寸为 2 cm \times 3 cm 的硅片作为衬底。在掺杂 Eu 和 Tb 的 Y₂O₃ 的条件下，在 700 $^{\circ}\text{C}$ 到 1000 $^{\circ}\text{C}$ 之间观察到第 1 次退火过程的寿命持续增加。虽然热成像磷光体在使用前进行退火是固有的，但由于寿命单调上升，因此所选磷光体在该温度范围内已经是一个合适的热历史传感器。此外，如果像通常那样应用，包括退火过程，掺杂的氧化钇作为热历史传感器仍然显示出有限的适用性。如果初始退火温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ ，在至少超过 100 $^{\circ}\text{C}$ 或更高时，寿命的永久性增加变得明显，尤其是与 Tb 相关的转变。Eruvin 等^[58]指出，通过在薄不锈钢圆筒表面施加恒定电压来施加均匀的热流密度，以产生 24 $^{\circ}\text{C}$ 到 55 $^{\circ}\text{C}$ 之间的表面温度。在表面上沉积热成像荧光粉，通过掺杂铈（La₂O₂S:Eu³⁺）的氧化镧产生荧光，最终实验结果表明，该热成像荧光粉图像比率对温度在 19 $^{\circ}\text{C}$ 到 21 $^{\circ}\text{C}$ 之间的变化和 38 $^{\circ}\text{C}$ 到 49 $^{\circ}\text{C}$ 的之间变化最敏感。

3.3 温敏热障涂层测温方式

当暴露在紫外光源下时，荧光粉粒子发光中心的电子被激发到更高的能级。当电子回到平衡状态时，光子就会释放出来^[59]。热成像磷光体是其诱导发射与温度有关的磷光体的子集，允许以 2 种方式用于测温。第 1 种是诱导发射的寿命，通常随着温度的升高而降低^[60]。因此，测量热成像磷光体的磷光寿命可以用来跟踪温

度。第 2 种类型的磷光体测温法是从感应发射光谱的变化中推导出来的。当荧光粉中电子的平衡玻尔兹曼分布随温度变化时, 各种热成像磷光体产生的光谱将发生变化, 从而导致在给定的一组能级之间转换的电子的相对数量发生变化。通常, 激发热成像磷光体使用的是激光系统。Wendy 等^[61]研究表明, 通过发光二极管 (LED) 激发也可以产生用于磷光体测温的有用信号。

温敏热障涂层测温原理主要是通过将发光强度拟合为时间的单指数函数或双指数函数来确定发光衰减寿命。Yang 等在研究中进行了相应公式推导, 最后确定这些化合物的发光寿命与温度的函数关系^[55]为:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

$$I = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (5)$$

式中, I 是发光强度, t 是特征衰变寿命, t 是衰减时间。

多声子弛豫 (MPR) 模型将寿命的温度依赖性归结为激发能量通过温度依赖的声子分布向晶格声子的非辐射传递:

$$\tau_{\text{MPR}}(T) = \tau_{\text{MPR}}^0 \left[1 + \left(\exp \frac{h\omega}{2\pi kT} - 1 \right)^{-1} \right]^{-2\pi\Delta E/h\omega} \quad (6)$$

式中, τ_{MPR} 是非辐射寿命, τ_{MPR}^0 是 0 K 下的非辐射衰减率, $h\omega$ 是声子能量, ΔE 是激发态的非激发态之间的能隙, k 是玻尔兹曼常数, $k=1.38 \times 10^{-23}$ J/K, T 是绝对温度 (K)。

对于其他一些材料, 温度依赖性可以归因于激发电子的热促进到非发射电子状态, 然后是无辐射弛豫。对于荧光粉, 这种非发射电子态通常被认为是电荷转移态 (CTS)。然后, CTS 确定的非辐射寿命可以表示为:

$$\tau_{\text{CTS}}(T) = \left[cT^{*-1/2} \exp(-E_a/kT^*) \right]^{-1} \quad (7)$$

$$T^* = (hv/2k) \coth(hv/2kT) \quad (8)$$

式中, E_a 是初末态多维度的最小能量经典交叉点的活化能, hv 是振动模式的平均能量, c 是常数, 包括 2 种状态的电子耦合因子和斯托克斯位移。

以 Eldridge 为首的研究团队研究了 2 种可用于温敏涂层内温度测定的方式, 分别为深度穿透测量方法和上转换发光成像技术。深度穿透测量方法^[62-66]的前身是将热成像磷光体施加到热障涂层的外表面上, 通过以适当波长照射磷光体来激发磷光体中的发光, 并且测量发光强度或发光光谱线强度的时间依赖性。然后利用已知的发光衰减时间的温度依赖关系或已知的发光光谱线强度比的温度依赖关系, 计算出与发射率无关的表面温度值。到目前为止, 深度穿透测量实现仍具有一定困难。上转换发光成像技术^[67-70]即为直接观察发光强度, 但是该团队设计了一种独立的涂层设计, 该设计包含了一个具有

YSZ:Eu 的发光亚层, 即增加了一个 NiCr 背衬, 从而表现出更高的发光强度。反射增强发光的应用特别适合于等离子体散射的 TBCs, 因为它们具有高散射的事实, 而不是降解对比度, 实际上增加了分层和附加区域之间的发光强度的对比度。

4 温敏热障涂层的应用现状

稀土荧光温敏材料早在 20 世纪就开始了研究, 到目前为止, 该材料已广泛应用于生物、航空发动机等领域的测温。在航空发动机测温领域, Wawrzynczyk 等^[71]使用高浓度 Nd³⁺掺杂的 NaYF₄ 纳米颗粒实现了非接触式光学温度传感。Balabhadra 等^[72]使用以 (Gd(1-x)Nd_x)₂O₃ 为基的纳米棒制备出了新型纳米温度计, 其灵敏度得到了极大的提高。Marciniak 等^[73]提出了一种新型近红外吸收近红外发光的纳米温度计。

由于热障涂层内部测温的需要, 因此稀土荧光温敏材料在涂层中的应用具有广阔的发展前景。Chambers 等^[74]利用掺钕氧化钇稳定氧化锆热障涂层的发光特性进行了非接触测温, 测量温度高达 1150 °C。研究了长期高温老化和马氏体相变对发光光谱和发光寿命的影响, 初步数据表明, 在 1150 °C 以下对衰变寿命的影响很小。Chambers 等^[75]还研究发现, 铽掺杂在钽铝钙钛矿 (Tb:GaAlO₃) 中会产生很强的发光带。发光衰变测量表明, Tb:GaAlO₃ 在至少 1250 °C 的温度下具有作为热成像传感器的潜力, 证明了该材料体系应用于航空发动机测温的可行性。

5 结 语

智能温敏热障涂层在航空发动机等高温工作环境下具有很大的发展空间, 其发展必然影响着高温材料的研发进步。智能温敏热障涂层对温度的测量主要依赖于添加的具有温度敏感的荧光元素, 如 Cr 以及稀土元素。这些元素具有荧光光谱清晰易分辨的特点, 添加到热障涂层中可以反映温度变化。其中稀土离子的荧光光谱相比于 Cr 元素, 宽度更宽, 测量的温度范围更广, 精度更高。因此稀土离子掺杂的温敏涂层具有更广阔的研究必要和应用前景。但是目前对稀土离子掺杂的智能温敏涂层的研究基本仍处于单种稀土离子添加的研究, 对多种稀土离子同时添加产生的变化研究还有所不足。再加之人类在航空航天等领域进一步发展的需求, 必然需要测量温度更高, 测量精度更准的材料体系, 因此智能温敏热障涂层仍需要进一步研究。

参考文献 References

[1] Li Hui(李 慧). Thesis for Doctorate(博士论文)[D]. Harbin: Harbin

- Institute of Technology, 2018
- [2] Cui Ying(崔 瑛). *Dissertation for Master(硕士论文)[D]*. Qinhuangdao: Yanshan University, 2018
- [3] Wang Zhaoxuan(王诏宣). *Dissertation for Master(硕士论文)[D]*. Changchun: Changchun University of Technology, 2018
- [4] Lu Hongyu(芦泓宇). *Thesis for Doctorate(博士论文)[D]*. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017
- [5] Song Ruijing(宋瑞静). *Dissertation for Master(硕士论文)[D]*. Hangzhou: Zhejiang University, 2015
- [6] Zhou Bin(周 彬). *Dissertation for Master(硕士论文)[D]*. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2016
- [7] Hui Yu, Zou Binglin, Liu Sanxi *et al.* *Ceramics International*[J], 2015, 41(2): 2760
- [8] Zhao Sumei, Zhao Yu, Zou Binglin *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 601: 57
- [9] Zhao Sumei, Ren Zhimin, Zhao Yu *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(1): 249
- [10] Zhao Sumei, Gu Lijian, Zhao Yu *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 580: 101
- [11] Yao Yanling(姚艳玲), Dai Jun(代 军), Huang Chunfeng(黄春峰). *Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)*[J], 2015, 481(12): 103
- [12] Xu Yuan(许 元), Li Huacong(李华聪). *Measurement & Control Technology(测控技术)*[J], 2012, 31(11): 123
- [13] Huang Chunfeng(黄春峰), Jiang Mingfu(蒋明夫), Mao Maohua(毛茂华). *Aeroengine(航空发动机)*[J], 2011, 37(6): 53
- [14] Zhang Yupeng(张羽鹏), Liu Zhongkui(刘忠奎), Zhang Yuxin(张玉新). *Proceedings of 2015 Academic Conference on Aeronautical Test and Testing Technology of Chinese Aeronautical Society(中国航空协会 2015 航空试验测试技术学术交流会论文集)[C]*. Beijing: Beijing Great Wall Aviation Measurement and Control Technology Research Institute, 2015: 456
- [15] Du Meimei(杜玫玫). *Journal of Inspection and Quarantine(检验检疫学刊)*[J], 2020, 30(2): 130
- [16] Wang Zhifeng(王志锋), Huang Xiongbin(黄雄斌), Shi Litian(施力田). *Journal of Taiyuan University of Technology(太原理工大学学报)*[J], 2003, 34(5): 517
- [17] Liu Xianfu(刘先富), Xiong Bing(熊 兵), Li Yang(李 杨) *et al.* *Gas Turbine Experiment and Research(燃气涡轮试验与研究)*[J], 2016, 29(4): 47
- [18] Li Yang(李 杨), Yin Guangming(殷光明). *Aeroengine(航空发动机)*[J], 2017, 43(3): 83
- [19] Guan Jun(关 军), Shan Chunli(单纯利), Ge Jiquan(葛纪全) *et al.* *Metrology & Measurement Technique(计量与测试技术)*[J], 2013, 40(7): 10
- [20] Cai Jing(蔡 静), Yang Yongjun(杨永军), Zhao Jian(赵 俭) *et al.* *Metrology & Measurement Technology(计量技术)*[J], 2009, 29(1): 1
- [21] Green S L A J. *International Society for Air Breathing Engines*[J], 1997, 7064: 1
- [22] Mao Maohua(毛茂华), Huang Chunfeng(黄春峰), Shi Xiaojiang(石小江). *Proceedings of 2010 Aviation Test Technology Summit of CAAC(中国航空学会 2010 年航空试验测试技术峰会论文集)[C]*. Beijing: Beijing Great Wall Aviation Measurement and Control Technology Research Institute, 2010: 76
- [23] Bloembergen N. *Physical Review Letters*[J], 1959, 2(3): 84
- [24] Tan Yongjun(谭勇军). *Dissertation for Master(硕士论文)[D]*. Changsha: Hunan University, 2019
- [25] Auzel F. *Chemical Reviews*[J], 2004, 104: 139
- [26] Zheng Shuhong(郑书红). *Dissertation for Master(硕士论文)[D]*. Hangzhou: Zhejiang University, 2015
- [27] E Chengqi(鄂承启). *Dissertation for Master(硕士论文)[D]*. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2017
- [28] Jaque D, Vetrone F. *Nanoscale*[J], 2012, 4(15): 4301
- [29] Chen D Q, Wan Z Y, Zhou Y *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(34): 19484
- [30] Rai V K, Pandey A, Dey R. *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 113(8): 83 104
- [31] He D, Guo C F, Zhou S S *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2015, 17(40): 7745
- [32] Berthou H, Jrgensen C K. *Optics Letters*[J], 1990, 15(19): 1100
- [33] Maurice E, Monnom G, Dussardier B *et al.* *Optics Letters*[J], 1994, 19(13): 990
- [34] Dos Santos P V, De Araujo M T, Gouveia-Neto A S. *Applied Physics Letters*[J], 1998, 73(5): 578
- [35] Maurice E, Monnom G, Baxter G W *et al.* *Optical Review*[J], 1997, 4(1): 89
- [36] Wade S A, Muscat J C, Collins S F *et al.* *Review of Scientific Instruments*[J], 1999, 70(11): 4279
- [37] Dos Santos P V, Gouveia E A, De Araujo M T *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1999, 74(24): 3607
- [38] Dong B, Liu D P, Wang X J *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(18): 181 117
- [39] Yan Lingling(闫玲玲). *Dissertation for Master(硕士论文)[D]*. Changchun: Changchun University of Technology, 2012
- [40] Xu W, Chen J M, Wang P *et al.* *Optics letters*[J], 2012, 37(2): 205
- [41] Rakov N, Maciel G S. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J],

- 2012, 164(1): 96
- [42] Rai V K, Pandey A, Dey R. *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 113(8): 83 104
- [43] Chen S D, Sanjana N E, Zheng K J *et al.* *Cell*[J], 2015, 160(6): 1246
- [44] Qi Haiyue(齐海岳). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016
- [45] Tian Yuanyuan(田媛媛). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017
- [46] Bai Yumei(白玉梅), Xu Yingqiang(徐颖强), Meng Hongjun(孟宏君). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2020, 49(20): 112
- [47] Peng Rui(彭睿), Chang Zhendong(常振东), Sun Lili(孙莉莉). *Advances in Aeronautical Science and Engineering*(航空工程进展)[J], 2020, 11(3): 308
- [48] AVIC Beijing Institute of Aeronautical Materials(中国航发北京航空材料研究院). *Chinese Patent*(中国专利), CN201910661266.3[P], 2019
- [49] Gentleman M M, Clarke D R. *Surface & Coatings Technology*[J], 2005, 200: 1264
- [50] Gentleman M M. *Thesis for Doctorate*[D]. Santa Barbara: University of California, 2006
- [51] Li Chunling, Fan Xueling, Jiang Peng *et al.* *Materials Letters*[J], 2018, 222: 41
- [52] Wen M, Jordan E H, Gell M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 398: 99
- [53] Sohn Y H, Vaidyanathan K, Ronski M *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2001, 146-147:102
- [54] Étienne Copin, Thierry Sentenac, Yannick Le Maout *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 260:90
- [55] Yang S, David R C. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2009, 92(1): 125
- [56] Saunak K, Desai R A, Hansel R W P *et al.* *48th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition 2010*[C]. Orlando: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010: 7706
- [57] Stenders D, Karadagli I, Pflitsch C *et al.* *IET & ISA 60th International Instrumentation Symposium 2014*[C]. London: IET Publisher, 2014: 1
- [58] Eruvin J, Murawski C, Macarthur C *et al.* *Demonstration of Temperature Measurement on a Curved Surface Using Thermographic Phosphors*, AFRL-LP-WP-TR-2002-2083[R]. Pittsburgh, PA: University of Dayton, 2002
- [59] Yen W M, Shionnya A, Yamamoto H. *Phosphor Handbook, 2nd Edition*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2007
- [60] Nada F A, Knappe C, Xu X *et al.* *IET & ISA 60th International Instrumentation Symposium 2014*[C]. London: IET Publisher, 2014: 1
- [61] Wendy F B, Eric W, Bethany R *et al.* *AIAA Sci Tech Forum*[J], 2019, 7: 7
- [62] John H. *NASA Tech Briefs*[J], 2005, 29(4): 59
- [63] Eldridge J I, Bencic T J. *Depth-Selective Diagnostics of Thermal Barrier Coatings Incorporating Thermographic Phosphors*, 20050192257[R]. Cleveland: NASA Glenn Research Center, 2004
- [64] Eldridge J I, Bencic T J, Allison S W *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2004, 13(1): 44
- [65] Eldridge J I, Bencic T J, Allison S W *et al.* *49th International Instrumentation Symposium*[C]. Orlando: IET Publisher, 2003: 11
- [66] Eldridge J I, Bencic T J. *31st International Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites*[C]. Daytona Beach: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2007: 7
- [67] Eldridge J I, Zhu D M, Wolfe D E. *Monitoring Delamination of Thermal Barrier Coating During Interrupted High Heat Flux Laser Testing Using Upconversion Luminescence Imaging*, E-17700-1[R]. Daytona Beach: NASA Glenn Research Center, 2011
- [68] Eldridge J I, Bencic T J. *Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 201(7): 3926
- [69] Eldridge J I. *Monitoring Delamination of Thermal Barrier Coatings by Near-Infrared and Upconversion Luminescence Imaging*, E-16702[R]. San Diego: NASA Glenn Research Center, 2008
- [70] Eldridge J I. *International Conference on Metallurgical Coatings Thin Films*[C]. San Diego: Surface & Coatings Technology, 2012: 4
- [71] Wawrzynczyk D, Bednarkiewicz A, Nyk M *et al.* *Nanoscale*[J], 2012, 4(22): 6959
- [72] Balabhadra S, Debasu M L, Brites C D *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7(41): 17 261
- [73] Marciniak L, Bednarkiewicz A, Stefanski M *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2015, 17(37): 24 315
- [74] Chambers M D, Clarke D R. *Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 201(7): 3942
- [75] Clarke D R, Chambers M D. *Surface & Coatings Technology*[J], 2007, 202: 688

Research Status of Intelligent Temperature Sensitive Coatings Based on Fluorescence Characteristics of Rare Earth Ions

Tian Haoliang¹, Wang Hao², Jin Guo², Zhang Baosen³, Wang Changliang¹, Guo Mengqiu¹, Du Xiuxin¹,
Wang Tianying¹, Zhang Ang¹, Xiao Chenbing¹

(1. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material,
AECC Beijing Institution of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(2. Institute of Surface Science and Technology, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: Intelligent temperature sensitive coating is a new kind of functional coating, which has the function of real-time detection of temperature changes, can achieve the timely detection and treatment of abnormal temperature in the using process of coating. The measurement error of external temperature measuring device and the inconvenience of temperature measurement are reduced. In this paper, the research status of aeroengine temperature detection was introduced in detail, and the principle of upconversion luminescence used in rare earth ion temperature detection was introduced. The advantage of temperature measurement lies in real-time detection, no requirements of external temperature measurement and other methods on the shape and size of the workpiece, no temperature measurement delay. However, the temperature measurement range of different rare earth ions is quite different, which can not take into account all the temperature ranges. The application principle of temperature sensitive thermal barrier coating (TBC) based on rare earth fluorescent ions was also introduced. The coating has great advantages in the application of aeroengine temperature measurement and TBC performance testing. This paper summarized the different material systems and their temperature detection range studied by scholars of various countries, and analyzed the current application status and future development trend of temperature sensitive thermal barrier coatings.

Key words: temperature detection; rare earth ions; upconversion luminescence; optical temperature measurement; temperature sensitive thermal barrier coating

Corresponding author: Tian Haoliang, Ph. D., Senior Engineer, Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, AECC Beijing Institution of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62496449, E-mail: haoliangtian@163.com