引用格式：王慧明，罗文东，郭会明，等．航空发动机用稀土氧化物基热/环境障涂层材料研究进展[J]．材料工程，2026，54(7)：177-191.
WANG Huiming，LUO Wendong，GUO Huiming，et al.Research progress in rare earth oxide-based thermal/environmental barrier coating materials for aeroengines[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(7)：177-191.

航空发动机用稀土氧化物基热/环境障涂层材料研究进展

王慧明[1]，罗文东[2*]，郭会明[3*]，张广珩[1]，罗颐秀[4]，孙鲁超[4]，王京阳[4]
（1 辽宁材料实验室 燃氢防护技术研究所，沈阳 110167；2 中国航空制造技术研究院，北京 100024；
3 中国航发四川燃气涡轮研究院，成都 610500；4 中国科学院金属研究所，沈阳 110016）

摘要：新一代高推重比航空发动机高压涡轮导向叶片等高温部件的燃气壁面温度已突破1500 ℃，显著超出了第三代碳化硅纤维增强碳化硅复合材料(SiC_f/SiC)1350～1400 ℃的可靠服役温度范围。这一热障差异亟须在基体表面构筑兼具超高温耐受性、低热导率、基体适配热膨胀系数及优异抗腐蚀性能的热障/环境障(thermal/environmental barrier coating，T/EBC)一体化涂层体系。以稀土磷酸盐、钽酸盐、铪酸盐、锆酸盐、铝酸盐以及稀土氧化物等为代表的涂层材料，凭借其高平均原子量、弱化学键合特性及多尺度结构可设计性等优势，被视为极具潜力的T/EBC防护涂层候选材料。本文系统梳理了T/EBC涂层体系的发展历程及稀土氧化物陶瓷的研究进展，对稀土氧化物陶瓷的热力学和腐蚀性能进行了全面讨论，提出了通过高熵化设计实现稀土氧化物陶瓷涂层热力学性能和耐腐蚀性能协同优化的合理策略。此外，通过对当前研究阶段的回顾发现，下一代航空发动机高压涡轮部件的未来发展方向高度依赖于高质量涂层的多层次设计和全流程制备技术创新，包括涂层材料的高效筛选、涂层的创新结构设计和微观结构调制以及先进的涂层喷涂技术突破等。

关键词：热障涂层；环境障涂层；陶瓷基复合材料；热膨胀；热导率；CMAS腐蚀
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000111　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000111
中图分类号：TB32　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)07-0177-15

Research progress in rare earth oxide-based thermal/environmental barrier coating materials for aeroengines

WANG Huiming[1]，LUO Wendong[2*]，GUO Huiming[3*]，ZHANG Guangheng[1]，LUO Yixiu[4]，SUN Luchao[4]，WANG Jingyang[4]
（1 Hydrogen fuel protection Technology Institute，Liaoning Academy of Materials，Shenyang 110167，China；
2 AVIC Manufacturing Technology Institute，Beijing 100024，China；
3 AECC Sichuan Gas Turbine Establishment，Chengdu 610500，China；
4 Institute of Metal Research，Chinese Academy of Sciences，Shenyang 110016，China）

Abstract：The development and manufacturing capability of aeroengines embodies the country′s comprehensive national strength and the level of cutting-edge science and technology and is also an important guarantee for national defense and security. Silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide (SiC_f/SiC) composites have been developed as promising structural materials that are applied in the hot-end components of high thrust-to-weight ratio aeroengines, due to their high temperature capability, high strength, low density, high thermal shock resistance, *etc*. The typical service environment of high-temperature structural components in the new generation of high thrust-to-weight ratio aeroengines is extremely harsh, with the gas-side wall temperature reaching up to 1500 ℃; however, the reliable service temperature of the third generation of SiC_f/SiC composites is about 1350-1400 ℃. Therefore, it is necessary to apply a thermal/environmental barrier coating (T/EBC) system with high temperature

resistance, low thermal conductivity, thermal expansion matching the matrix, and excellent corrosion resistance, which is expected to provide both thermal protection and gas corrosion resistance for the SiC_f/SiC composites. Rare earth oxide ceramic materials, such as rare earth phosphates, tantalates, hafnates, zirconates, aluminates, and pure rare earth oxides, exhibit high average atomic weight, weak atomic bonds, complex crystal structure, and high concentration of oxygen vacancies, *etc*. These properties fulfill the necessary requirements for protective coating materials, making them highly promising candidates for T/EBC applications and a key focus of current research. In this paper, the roadmap of development on T/EBC systems as well as various rare earth oxide ceramics is reviewed. Particularly, the thermal-mechanical and corrosion properties of rare earth oxide ceramics, such as elastic modulus, thermal expansion, thermal diffusivity, thermal conductivity, and corrosion resistance against CMAS melts, *etc*., are comprehensively reviewed and discussed. Moreover, given that the thermal-mechanical properties and corrosion resistance of rare earth oxides are closely related to the type of rare earth elements, it is proposed that designing high-entropy rare earth oxides-based materials is a rational strategy to achieve a synergetic optimization of the thermal-mechanical properties and corrosion resistance of these materials. Specifically, by adjusting the ratio of various rare earth elements in high-entropy oxides, controlling the average size of ions in rare earth oxides, and comprehensively considering the thermophysical and corrosion resistance properties of various rare earth elements, the performance of the material can be flexibly modified, which further promotes their application in the next-generation T/EBC coating system. At last, by reviewing the current research stage, we propose that the future development directions of the next generation turbine components of aero-engines highly rely on the multi-level design and whole-process preparation technology of high-quality coatings, including the efficient screening of coating materials, the innovative architectural design and microstructure modulation for coatings, advanced coating spraying technology, and the discovery of new mechanisms to slow down the corrosion and damage rate of coatings under thermal-oxidation coupled environment, *etc*., especially for the application of new T/EBC coatings at temperatures above 1500 ℃. These research and advanced technologies are expected to generate new breakthroughs in the development of T/EBC for high-temperature structural components made of SiC_f/SiC composites in next-generation aero-engines.

Key words: thermal barrier coating; environmental barrier coating; ceramic matrix composites; thermal expansion; thermal conductivity; CMAS corrosion

航空发动机被誉为飞机的“心脏”,其设计、研发和制造能力是一个国家综合国力和尖端科技水平的集中体现,也是国防安全和大国地位的重要战略保障。大推重比、高效率和长寿命是航空发动机研究领域永恒的追求,而要提升涡轮发动机推重比,往往需要通过提高结构效率和单位推力/功率来实现。轻质高强结构材料的使用,有助于结构效率的提高;耐高温结构材料的使用可以有效保证涡轮前温度的提高,从根本上提高单位推力/功率。因此,兼具低密度和优异高温力学性能的连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC)在高推重比航空发动机热结构部件的推广应用,可实现大幅减重,并有效提高发动机涡轮前温度,从而提升发动机的推重比。

随着我国第三代高性能碳化硅纤维研发的突破性进展,SiC_f/SiC 复合材料在先进航空发动机热端部件的创新应用已切实可行。新一代高推重比航空发动机涡轮前温度约 2400 K(局部可达 2700 K),采用典型单循环冷却结构可实现冷效 0.4~0.6;据此推算,新一代高推比航空发动机的典型服役工作环境中,高压涡轮部件面向燃气的壁面温度将高于 1500 ℃,且承受高载荷和循环燃气冲蚀。使用第三代碳化硅纤维的 SiC_f/SiC 复合材料的可靠服役温度约为 1350~1400 ℃。综合分析,面向新一代航空发动机 SiC_f/SiC 复合材料高压涡轮部件应用,需要在其表面涂覆热/环境障(thermal/environmental barrier coating,T/EBC)多功能涂层,在满足环境障涂层的燃气环境腐蚀介质防护功能外,兼具热障涂层的热防护能力,保障 SiC_f/SiC 复合材料部件的服役可靠性。

因此,面向新一代航空发动机极端服役燃气环境,研发耐高温和长寿命的新型防护涂层是 SiC_f/SiC 复合材料高压涡轮部件在高推重比航空发动机战略工程应用的必要前提,也是航空发动机的核心技术之

一。本文基于航空发动机涡轮部件防护涂层材料的服役需求与发展历程，系统综述了近几年备受关注的热障/环境障涂层材料研究进展，同时提出了一种以氧化铪改性多元稀土氧化物陶瓷作为防护涂层材料的设计构想，为新一代高推重比航空发动机的关键部件设计提供理论基础与技术支撑。

1 热/环境障涂层的发展历程

1.1 环境障涂层

陶瓷基复合材料（ceramic matrix composite，CMC）是新一代高推重比航空发动机高温结构部件的主要候选材料。SiC_f/SiC 复合材料在干燥氧化气氛中，表面会形成致密、抗氧化的 SiO_2 保护层。在航空发动机燃气环境中，SiO_2 保护层会与水蒸气反应生成挥发性 $Si(OH)_4$，造成氧化膜失效及复合材料的挥发与损伤，降低结构部件的力学性能与服役可靠性[1]。此外，航空发动机燃气环境中通常含有钙镁铝硅酸盐熔体（CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2，CMAS）、熔融盐及其他杂质的高温腐蚀介质，会进一步对 SiC_f/SiC 复合材料部件造成损伤。因此，必须在其表面涂覆防护涂层，即环境障涂层（environmental barrier coating，EBC），将 CMC 基体与腐蚀环境隔绝[2-4]。

莫来石具有良好的抗热震和抗热腐蚀性能，与硅基陶瓷相近的热膨胀系数（$CTE_{SiC}=(4\sim5)\times10^{-6}\ K^{-1}$，$CTE_{mullite}=5\times10^{-6}\ K^{-1}$），以及较好的化学相容性和黏附性，是早期经常使用的非氧化物硅基陶瓷的保护性涂层[5]。然而，采用等离子喷涂技术制备涂层时，熔融的莫来石由于快速冷却易形成亚稳非晶相，在 1000 ℃以上晶化转变时伴随体积收缩，导致涂层产生裂纹，这些裂纹通常会成为燃气环境腐蚀性介质侵蚀基体的扩散路径[6]。经工艺改进后，莫来石涂层实现了较好的黏附性和抗裂纹性，然而在服役过程中，莫来石由于具有相对较高的 SiO_2 活性，会与水蒸气反应生成具有挥发性的 $Si(OH)_4$，留下多孔的氧化铝层，并导致涂层剥落并失效。氧化钇稳定氧化锆（yttria-stabilized zirconia，YSZ）作为成功应用于合金部件上的热障涂层（thermal barrier coating，TBC）材料，在水蒸气条件下能够保持相稳定。于是，研究者们开始尝试在莫来石表面增加 YSZ 层，并成功制备了第一代硅基陶瓷环境障涂层。然而，YSZ 的热膨胀系数（$\approx11\times10^{-6}\ K^{-1}$）约为 SiC 或莫来石的两倍，长期热循环下容易产生热应力从而导致裂纹，降低涂层的寿命。

随后，研究者们使用钡锶铝硅氧化物（BaO-SrO-Al_2O_3-SiO_2，BSAS）代替 YSZ 层，发展了第二代环境障涂层，即 Si/莫来石/BSAS 环境障涂层体系。BSAS 的弹性模量较低，且具有与莫来石较匹配的热膨胀系数，因此涂层在热循环过程中产生的热应力较小，避免了裂纹的产生[7]。同时，增加的 Si 黏结层进一步改善了涂层结合强度，延长涂层寿命。但是，在超过 1300 ℃时，BSAS 与 Si 黏结层氧化产生的 SiO_2 易发生反应，生成低熔点玻璃相，同时在水蒸气环境中，BSAS 会因为发生大量的挥发而损耗，导致整个涂层发生过早失效，这意味着 BSAS 的服役温度不能过高。因此，在日渐提高的服役温度下，仍需要寻找新的材料来代替 BSAS 层。

稀土硅酸盐具有较低的热膨胀系数、良好的高温相稳定性和较低的 SiO_2 活度，在 1500 ℃下的抗水蒸气腐蚀能力远优于 BSAS[8]，展现出优异的耐水蒸气腐蚀性能，是新一代的环境障涂层候选材料。稀土硅酸盐多型结构丰富，而且不同温度下能发生多型转变，主要存在形式为稀土单硅酸盐 RE_2SiO_5 和稀土双硅酸盐 $RE_2Si_2O_7$ 两种类型的化合物。对于 RE_2SiO_5 来说，根据稀土元素可分为 X_1-RE_2SiO_5（RE=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu 和 Gd）和 X_2-RE_2SiO_5（RE=Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu）两种晶型，而 $RE_2Si_2O_7$ 则可能形成十七种晶型[9]。不同种类稀土硅酸盐的性能，包括热学、力学、耐水蒸气腐蚀以及耐 CMAS 腐蚀已经被大量研究。稀土双硅酸盐 β-$RE_2Si_2O_7$（RE=Y，Er，Yb 和 Lu）和 γ-$RE_2Si_2O_7$（RE=Y 和 Ho）具有与 SiC 较为接近的热膨胀系数[10]，稀土单硅酸盐 X_2-RE_2SiO_5 与稀土双硅酸盐相比表现出更好的耐水蒸气腐蚀性能[11]。Tian 等[12-15]系统评估了稀土硅酸盐材料本征的热学、力学和耐腐蚀性能，为环境障涂层的选材设计提供了依据。

1.2 热/环境障涂层

为了满足新一代航空发动机更高燃烧效率和更少高空氮氧化物排放需求，航空发动机高温结构部件被要求在越来越高的温度下运行。目前，新一代航空发动机对燃烧温度的峰值需求超过 1500 ℃，需要将 CMC 与 TBC 结合起来开发。然而，TBC 不具备屏障扩散的功能，无法保护 CMC 免受高温降解，因此还需要 EBC 来保护。

表 1[16-18] 显示了美国航空航天局（National Aeronautics and Space Administration，NASA）SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料用环境障涂层体系的发展进程。据报道，自 1995 年以来，NSAS 涂层体系的研究已经进行六次迭代。初代涂层体系测试温度为 1300 ℃[19]，其高温极限和稳定性受到了广泛的研究。随着先进发动机系统更高的工作温度需要，二代和三代涂层体系的承温能力达到了 1482～1650 ℃。自四代涂层体系开

始，NASA 主要着重于加强涂层的稳定性与服役寿命，所采用的涂层材料主要是在四代涂层材料的基础上优化改性，没有实质性的材料体系创新，涂层的表面承温能力也未获得突破性提升。

表 1 NASA SiC_f/SiC 陶瓷基复合材料用环境障涂层体系的迭代历程[16-18]

Table 1 Iterative development process of EBCs for NASA SiC_f/SiC ceramic matrix composites[16-18]

Coating Characteristics	Gen 1 (EPM, IHPTET) 1995-2000	Gen 2 (UEET) 2000-2004	Gen 3 (UEET) 2000-2005	Gen 4 (VAATE) 2005-2011	Gen 5 (FAP SUP-ERA) 2007-2012 to present	Gen 6 (FAP SUP, AS, TTT) 2008-present
Engine components:	Combustor	Combustor/ (vane)	Combustor/vane	Vane/blade	Vane/blade EBCs Equivalent APS Combustor EBCs	Airfoil components
Top coat:	BSAS	$RE_2Si_2O_7$ or RE_2SiO_5	$(Hf,Yb,Gd,Y)_2O_3$ ZrO_2/HfO_2+RE silicates ZrO_2/HfO_2+BSAS (APS and EB-PVD)	RE-HfO_2 alumino silicate (APS and/or 100% EB-PVD)	RE-HfO_2-*X* advanced top coat RE-HfO_2-graded silica (EB-PVD)	Advanced EBC
Interlayer:			RE-HfO_2/ZrO_2-aluminosilicate layered systems	Nanocomposite graded oxide/silicate	Nanocomposite graded oxide/silicate not require (optional)	
EBC	Mullite+BSAS	BSAS+mullite	RE silicates or RE-Hf mullite	RE doped mullite-HfO_2 or RE silicates	Multi-component RE silicate systems	Multi component RE-silicate/self-grown
Bond coat:	Si	Si	Oxide+Si	HfO_2-Si-*X*, doped mullite/Si SiC nanotube	HfO_2-Si-*X* bond coat	RE+Si+*X* systems
Surface T:	Up to 1315 ℃	1315 ℃	1650 ℃/1315 ℃ CMC	1482 ℃/1315 ℃ CMC	1650 ℃	1482-1650 ℃
Bond coat T:	Limited up to 1410 ℃	Limiteded up to 1410 ℃	Limited to 1450-1482 ℃	Proven at 1400 ℃+; advancements targeting 1482 ℃	1482 ℃+	1482 ℃+

事实上，随着高推比航空发动机涡轮前温度的不断提升(2400 K，局部可达 2700～3000 K)，发动机高压涡轮部件面向燃气的壁面温度通常高于 1500 ℃，且承受高载荷和循环燃气及腐蚀介质冲蚀。而采用第三代碳化硅纤维的 SiC_f/SiC 复合材料的可靠服役温度约为 1350～1400 ℃[20]，面向新一代航空发动机 SiC_f/SiC 复合材料高压涡轮部件应用，必须在其表面涂覆新型兼顾环境障及热障功能的 T/EBC 涂层，满足抵抗燃气环境侵蚀的同时，在涂层表面和复合材料部件间建立约 150 ℃的温度梯度，保障 SiC_f/SiC 复合材料部件的服役可靠性。因此，从表 1 汇总的涂层结构看，NASA 采用了多层结构涂层设计来满足发动机部件的使用要求。具体来说，CMC 基体上第一层为黏结层，第二层为致密的、具有低热膨胀系数的环境障层，最外层为具有高稳定、低热导率、高应变耐受性和良好抗 CMAS 腐蚀能力的 T/EBC 面层。此外，NASA 在第三至五代涂层设计中，还会根据实际需求在 T/EBC 面层之下针对性引入抗应变中间过渡层[16]。图 1 显示了 NASA 设计的面向 1650 ℃服役温度、用于保护发动机 CMC 燃烧室和涡轮叶片组件的多层涂层结构及叶片实物[21]。据报道，该涂层体系以先进 ZrO_2 和 HfO_2 基氧化物为面层，以稀土硅酸盐和稀土铝硅酸盐为环境障层，在 1650 ℃的热梯度循环测试中表现出 300 h 的循环耐久性和出色的抗水蒸气腐蚀性能[19]。

2 典型热/环境障涂层材料体系

为实现 SiC_f/SiC 复合材料作为以高压涡轮导向叶片为代表的航空发动机高温结构部件的工程应用，国内外研究者们在 T/EBC 涂层成分设计、涂层工艺探索以及模拟服役性能表征方面都开展了相应工作，并取得了系列进展。特别是在探索具有低导热性、优异热稳定性及典型燃气环境腐蚀抗性的新型 T/EBC 涂层材料方面，付出巨大的努力。

在稀土氧化物陶瓷中，多组元的稀土元素掺杂会

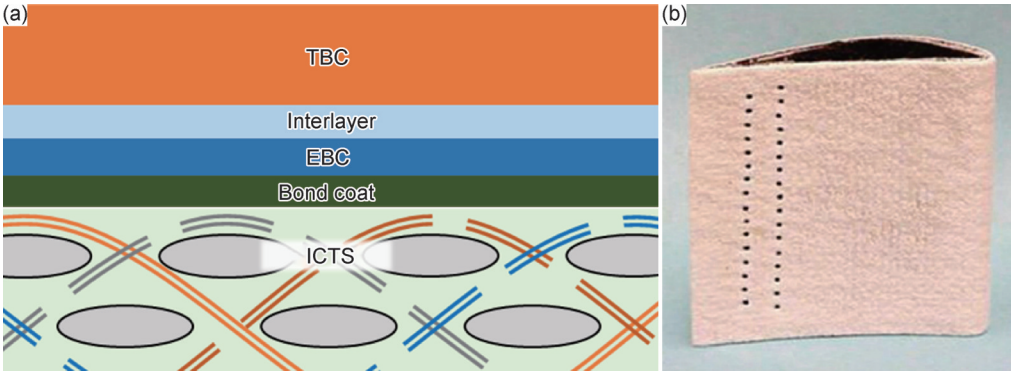


图1　NASA CMC 燃烧室和涡轮叶片组件的多层 T/EBC 涂层结构[21]

(a)T/EBC 多层体系示意图;(b)涂覆涂层的 CMC 叶片

Fig.1　Multi-layer T/EBC coating structure of the combustion chamber and turbine blade assembly of NASA CMC[21]

(a)T/EBC multi-layer system structure; (b)CMC blade with protective coating

带来更全面的性能提升,比如掺杂 La 或 Hf 元素可以明显降低材料的比热容;掺杂 La、Gd、Yb 等稀土元素可以降低材料的声子平均自由程,从而有效降低热扩散系数;掺杂与基体离子半径差距较大的稀土元素,可有效降低热导率;掺杂电负性、离子半径较大的稀土元素有利于热膨胀系数的提高。通过添加多组元的稀土元素,设计高熵陶瓷材料,是当今 T/EBC 材料的主流研究方向之一。

随着涡轮燃烧室温度的不断提升,即使在热障涂层的保护下,叶片基体已经快要达到 SiC_f/SiC 复合材料的服役温度极限。同时,伴随着大气环境中大量的 CMAS 熔融沉积作用,更高的温度使得涂层腐蚀速度更快。因此,面向极端服役燃气环境,研发耐高温和长寿命的新型 T/EBC 涂层是 SiC_f/SiC 复合材料高压涡轮部件在高推重比航空发动机战略工程应用的必要前提。

目前,除了传统热障涂层材料 YSZ 外,一些兼具高温稳定性和低热导率特性的氧化物陶瓷材料,如稀土锆酸盐、钽酸盐、铝酸盐、磷酸盐和铪酸盐等,引发了研究者的广泛关注。下文将针对上述材料已有研究进展,进行简单汇总介绍。

2.1　稀土锆酸盐

稀土锆酸盐($RE_2Zr_2O_7$)陶瓷具有优异的隔热性能、良好的化学稳定性和结构稳定性,是一种极具潜力的新型 T/EBC 涂层材料。稀土锆酸盐具有烧绿石结构和缺陷型萤石两种结构,无论是烧绿石结构还是缺陷型萤石结构,其晶体结构中均存在本征氧空位,可有效降低材料的热导率。同时,稀土锆酸盐成分中通常包括质量较大的稀土原子,传热过程中对声子的散射作用较强,导致声子平均自由程小,进一步保证了材料较低的热导率。例如 $La_2Zr_2O_7$、$Eu_2Zr_2O_7$ 和 $Sm_2Zr_2O_7$ 在 1000 ℃时热导率为 1.50～1.60 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$[22-23],仅为 YSZ 的约 2/3,适于作为热障涂层材料应用。

Poerschke 等[24]基于 Spitsberg 等[25]的研究提出了以稀土锆/铪酸盐为面层材料的 T/EBC 涂层,结构如图 2 所示。体系第一层为黏结层,该结构可以氧化形成具有保护性的 SiO_2 热生长氧化物层;第二层为梯度设计的环境障层,一般采用热喷涂制备技术,其中下部为热膨胀系数较小的稀土双硅酸盐 $RE_2Si_2O_7$,上部是热膨胀系数较大的稀土单硅酸盐 RE_2SiO_5,致密的稀土硅酸盐层可以有效阻止高温水蒸气对 CMC 基底的腐蚀;最外层为热障层,由稀土铪酸盐或稀土锆酸盐构成,该层提供一定的隔热性能,同时减轻 CMAS 的影响,一般采用电子束物理气相沉积/定向气相沉积(EB-PVD/DVD)制备。涂层体系的多层设计以及梯度设计,可以有效减少热循环过程中的热应力[26]。

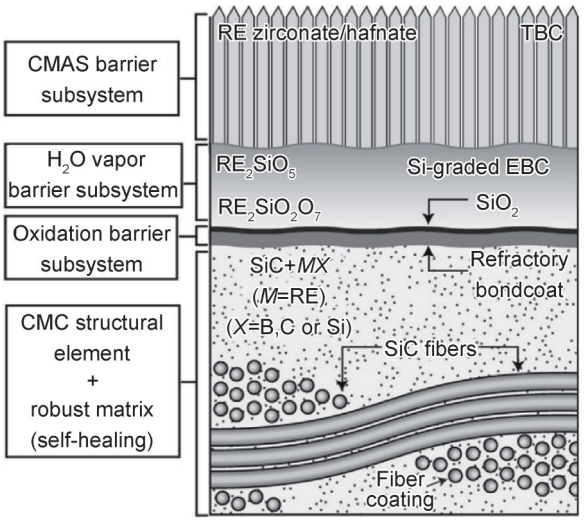


图2　先进 T/EBC 多层体系结构示意图[24]

Fig.2　Advanced T/EBC multi-layer structure[24]

Clarke[27]综合考虑材料的声子平均自由程、平均声子速度，提出了基于分子量与杨氏模量的最小热导率模型，如式(1)所示。其中，k_B为玻尔兹曼常数；N_A为阿伏伽德罗常数；M为分子量；m为每个分子的原子数；ρ为材料密度；E为杨氏模量。

$$\kappa_{min} \rightarrow 0.87 k_B N_A^{2/3} \frac{m^{2/3} \rho^{1/6} E^{1/2}}{M^{2/3}} \tag{1}$$

根据Clarke公式可知，$\rho^{1/6}E^{1/2}/(M/m)^{2/3}$值小的材料具有低导热特性，即如果材料满足分子量大、晶体结构复杂、化学键非均匀性及组成原子差异性大等四个条件，则材料有望在高温下表现出较低的最小热导率。

在低热导率陶瓷材料的研发中，Shao等[28]通过凝胶浇铸与冷冻干燥相结合的技术，采用短纤维法制备了高熵纳米纤维多孔$(Dy_{0.2}Y_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷。结果表明，该材料具有高孔隙率(93.86%～97.50%)、低导热系数(0.0339～0.0741 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)和良好的抗压强度(53.17～129.65 kPa)。在800 ℃、琼脂糖含量为1%(质量分数，下同)时烧结的材料室温导热系数为0.0339 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。此外，当该材料正面温度达到1300 ℃时，其背面温度仅为200 ℃左右，存在高达1100 ℃的温差，具有优异的隔热性能，是理想的轻质高温隔热材料。Li等[29]以La_2O_3、Nd_2O_3、Sm_2O_3、Eu_2O_3、Gd_2O_3、Y_2O_3和ZrO_2作为原料粉，采用常规固相反应法制备了高熵焦绿石型结构稀土硅酸盐$(5RE_{1/5})_2Zr_2O_7$。性能表征结果显示，$(5RE_{1/5})_2Zr_2O_7$具有良好的抗烧结性能和热稳定性，在300～1200 ℃范围内的导热系数小于1 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，具有作为热障涂层材料的潜力。

稀土锆酸盐在热稳定性和低热导率等热物理性能方面相对于YSZ提升明显，但作为新一代T/EBC应用仍存在明显的短板。稀土锆酸盐体系因不具备YSZ的铁弹性相变增韧特性，其断裂韧性值相对较低，在航空发动机极端热震循环载荷作用下可能导致涂层萌生裂纹扩展，加速腐蚀动力学过程，显著缩短涂层的服役寿命，因此尚需要通过材料的成分设计及涂层结构优化，提升稀土锆酸盐涂层的断裂韧性；此外，多元改性稀土锆酸盐中组分元素的饱和蒸气压存在显著差异，在热喷涂工艺过程中存在元素梯度性挥发引发的成分偏析与相分离控制难题，需基于组成元素的蒸气压特征优化沉积工艺参数，以建立成分-相态协同调控机制，最终实现高性能涂层的精准制备。

2.2 稀土钽酸盐

稀土锆酸盐未能够完全取代YSZ作为热障涂层应用，其主要原因之一就是YSZ具有特殊的铁弹增韧机制。铁弹增韧机制是铁弹体的一种特性，哈佛大学的Clarke教授最早发现了稀土钽酸盐$YTaO_4$具有与YSZ相似的铁弹增韧机制，在T/EBC领域引起了极大的研究关注，稀土钽酸盐也被认为是极具应用前景的新一代T/EBC材料之一[30-33]。

稀土钽酸盐的类型包括$RETa_3O_9$、$RETaO_4$和RE_3TaO_7等，其中$RETa_3O_9$和$RETaO_4$被研究者认为可能是综合性能最优异的结构。$RETa_3O_9$陶瓷的晶体结构符合由Clarke提出的低热导率材料选取原则：$RETa_3O_9$的分子质量大于2000，晶体结构复杂。日本的Ogawa等[34]研究了$RETa_3O_9$(RE=La、Nd、Gd和Yb)的热物理性能，结果表明，在30～1100 ℃范围内，$YbTa_3O_9$的热导率最低，约为1.4～1.6 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，且热膨胀系数与7YSZ相近，约为5.5 $\times10^{-6}$ K^{-1}，适合作为T/EBC涂层材料。

国内研究者大量研究了$RETaO_4$结构。如Zhou等[35]采用双相中熵工程设计并合成了由m′-$YbTaO_4$相与m-$AlTaO_4$相组成的中熵陶瓷。其中，$AlTaO_4$的含量、结构能有效调控该中熵陶瓷的热膨胀系数、模量、晶体结构和裂纹模式，实现热膨胀系数的降低与力学性能的增强，证明了$YbTaO_4$基材料作为新型环境障涂层的潜力。Su等[36]通过掺杂CeO_2的方法来优化铁弹性$YTaO_4$的热学和力学性能，发现Ce^{3+}可取代$YTaO_4$中的Y^{3+}，形成单斜相$(Y_{1-x}Ce_x)TaO_4$(x = 0、3、6、9和12)固溶体。其中摩尔分数9%CeO_2-$YTaO_4$在900 ℃时的热导率约为1.2 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，接近$YTaO_4$的极限最低热导率。Wu等[37]研究了$ZrO_2$掺杂对$YTaO_4$热障涂层抗CMAS腐蚀能力的影响，发现掺杂$ZrO_2$的$YTaO_4$材料能够有效地抑制CMAS腐蚀过程中其他反应产物如磷灰石的析出，同时减少CMAS熔体的损耗并改善致密反应层的形态。其优异CMAS腐蚀抗性主要源自腐蚀过程中的致密反应产物层，其中$Zr_{0.1}Y_{0.45}Ta_{0.45}O_2$抗CMAS性能最佳，在1300 ℃下测试50 h时，CMAS渗透速率为12.9 $\mu m/h^{-0.35}$。Chen等[38]研究了稀土钽酸盐$RETaO_4$(RE = Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Y和Er)的热力学性能，发现$RETaO_4$陶瓷的平均导热系数和热膨胀系数分别为1.40～3.94 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$和(4.7～10.7)$\times10^{-6}$ K^{-1}。Luo等[39]研究了铁弹性$Sm(Nb_{1-x}Ta_x)O_4$陶瓷的热物理性质，其导热系数低至1.33 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$(900 ℃)，热膨胀系数为11.7$\times10^{-6}$ K^{-1}(1200 ℃)。Wang等[40]制备了高熵稀土钽酸盐陶瓷$(Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})TaO_4$($(5RE_{0.2})TaO_4$)，结果表明，$(5RE_{0.2})TaO_4$陶瓷的声子导热系数(1.2～2.6 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)低于$RETaO_4$和YSZ陶瓷。此

外，$(5RE_{0.2})TaO_4$具有比YSZ更高的断裂韧性和更低的脆性指数，且其在1200 ℃时的热膨胀系数为10.3×10^{-6} K^{-1}，作为热障涂层应用具有较大潜力。

综合而言，以$RETa_3O_9$、RE_3TaO_7和$RETaO_4$为代表的稀土钽酸盐由于具有高熔点、高热膨胀系数和低热导率等优点，特别是其铁弹增韧机制使其在高温下力学性能足够稳定，被视为极具竞争力的T/EBC涂层材料。然而，当前关于稀土钽酸盐的研究，多聚焦于致密块体材料的合成及其热物理性能调控机制，面向工程应用的涂层沉积工艺开发与多尺度性能评价体系构建仍处于探索阶段，尤其针对其高温相稳定性维持与陶瓷基复合材料体系热膨胀梯度匹配等关键工程化问题，亟待建立理论-工艺协同优化框架。

2.3 稀土铝酸盐

稀土铝酸盐主要包括$RE_4Al_2O_9$、$RE_3Al_5O_{12}$和$REAlO_3$等三种不同晶型材料[40]。其中$RE_4Al_2O_9$型稀土铝酸盐具有熔点高、热导率低、弹性模量低、损伤容限较高等优点，被看作是T/EBC涂层的候选材料之一。Xiang等[41]和Zhou等[42]预测了$Y_4Al_2O_9$和$Yb_4Al_2O_9$的最小热导率，分别为1.13 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$和0.78 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。Aroa等[43]研究了$Y_4Al_2O_9$、$Gd_4Al_2O_9$、$Eu_4Al_2O_9$、$Sm_4Al_2O_9$和$Tb_4Al_2O_9$在300～1000 ℃温度范围内的热膨胀行为，得到热膨胀系数的大小顺序为：$Tb_4Al_2O_9$(11.8×10^{-6} K^{-1})＞$Sm_4Al_2O_9$(9.0×10^{-6} K^{-1})＞$Y_4Al_2O_9$(8.1×10^{-6} K^{-1})＞$Eu_4Al_2O_9$(7.9×10^{-6} K^{-1})＞$Gd_4Al_2O_9$(7.7×10^{-6} K^{-1})。

此外，一些研究者也在尝试研究特殊结构的稀土铝酸盐，如Feng等[44]设计并合成了具有低热导率和适当热膨胀系数的$Ba_6Ln_2Al_4O_{15}$材料，发现该材料在800 ℃时的导热系数最低为0.98 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，平均热膨胀系数为11.8×$10^{-6}$～13.6×$10^{-6}$ K^{-1}。此外，$Ba_6Ln_2Al_4O_{15}$还具备较低的热应力，与YSZ相比，可使得TBC的热应力降低260%。Chen等[45]在多元掺杂高熵化陶瓷研究的启发下，设计并制备了一种具有石榴石结构($RE_3Al_5O_{12}$)的新型高熵稀土铝酸盐$(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$。高熵化之后材料的热膨胀系数为8.54×$10^{-6}$ K^{-1}，比单一稀土主元铝酸盐$Yb_3Al_5O_{12}$高出约9%，在室温条件下导热系数为3.81 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，比单一稀土主元铝酸盐的导热系数低约18%。

稀土铝酸盐具有优异的热物理性能，展现出作为新一代热障/环境障涂层的应用前景。然而，该体系存在本征断裂韧性不足以及与陶瓷基复合材料热膨胀系数失配等关键性能局限。通过晶格畸变与多尺度界面调控，理论上可协同优化力学性能与热匹配性。但当前研究多局限于高熵粉体合成与块体基础性能表征，面向工程应用的等离子喷涂沉积工艺开发、涂层跨尺度结构调控及其高温性能评价仍存在一定差距。如何实现稀土铝酸盐陶瓷涂层的新体系创新以及等离子喷涂可控制备技术突破，进而验证稀土铝酸盐陶瓷作为新一代热障/环境障涂层在航空发动机近服役工况的性能表现，具有重要的科学意义与工程应用价值。

2.4 稀土磷酸盐

稀土磷酸盐($REPO_4$)因其熔点高、导热系数低、热稳定性好以及耐腐蚀性优而被作为热障涂层材料广泛研究[46-49]。但是，单组分稀土磷酸盐如$LaPO_4$，存在耐受温度极低(＜1000 ℃)，相变温度点较多且都较为接近以及固溶度较小的问题。微小的非化学计量比偏移即可使$LaPO_4$熔融温度由2070 ℃降低为1580 ℃或者1050 ℃，难以进行大气等离子喷涂。同时，$LaPO_4$的硬度较低且断裂韧性较差，在高速气流中易受到夹杂颗粒物的冲蚀磨损，限制了单组分$REPO_4$在热障涂层上的使用。因此，研究者们把目光聚焦在多组分高熵稀土磷酸盐的研究中，如Bryce等[48]采用化学沉淀法合成了化学式为$(Lu_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2}Y_{0.2}Gd_{0.2})PO_4$的单相xenotime结构高熵稀土磷酸盐，该材料在130～1300 ℃下的热膨胀系数为(3.9～6.8)×10^{-6} K^{-1}，略高于YPO_4((3.6～6.5)×10^{-6} K^{-1})和$LuPO_4$((3.6～6.5)×10^{-6} K^{-1})；热导率为2.86 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，低于$YPO_4$(4.09 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)和$LuPO_4$(4.00 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)。同时，$(Lu_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2}Y_{0.2}Gd_{0.2})PO_4$在1300 ℃时表现出与$LuPO_4$和$YbPO_4$相当的抗CMAS腐蚀性能。低热导率、强抗腐蚀能力以及与SiC_f/SiC复合材料相接近的热膨胀系数意味着$(Lu_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2}Y_{0.2}Gd_{0.2})PO_4$适合作为$SiC_f$/SiC基体的T/EBC涂层材料。

Zhang等[49]也合成了$(Dy_{0.2}Ho_{0.2}Tm_{0.2}Lu_{0.2}Y_{0.2})PO_4$和$(Dy_{1/6}Ho_{1/6}ErTm_{1/6}Yb_{1/6}Y_{1/6})PO_4$两种xenotime结构高熵稀土磷酸盐，两种材料在30～900 ℃之间的热膨胀系数分别为6.5×10^{-6} K^{-1}和5.9×10^{-6} K^{-1}，1300 ℃热导率分别为3.0 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$和2.8 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。两种材料都具备优秀的隔热能力以及与$SiC_f$/SiC相匹配的热膨胀系数，综合Bryce等[48]和Zhang等[49]的研究成果可见，xenotime型高熵稀土磷酸盐是极具潜力的T/EBC候选材料。但是，两项研究中的材料均存在较大的晶格畸变，因此有必要进一步研究孔隙类型和分布对xenotime型高熵稀土磷酸盐综合性能的影响。

稀土磷酸盐$REPO_4$材料通常具备优秀的隔热能力以及与陶瓷基复合材料相匹配的热膨胀系数，且抗腐蚀能力优异，具备作为T/EBC涂层材料应用的潜

质。但因为$REPO_4$硬度较低和断裂韧性较差，且高熵$REPO_4$随稀土元素相对原子质量的增大、离子半径的减小，部分力学性能有所增强，但是整体上还是处于相对低的水平，无法满足新一代热障/环境障涂层应用需求。因此，对应稀土磷酸盐$REPO_4$材料而言，亟须构建基于多主元协同设计的高熵磷酸盐成分筛选模型，系统揭示稀土离子半径/电负性差异与相稳定性、力学性能的跨尺度关联机制，进而开发兼具高温稳定性与力学强韧性的涂层材料体系。

2.5 稀土铪酸盐

以$RE_4Hf_3O_{12}$和$RE_2Hf_2O_7$为代表的稀土铪酸盐具有高熔点、高硬度、低的热导率、优异的高温弹性模量，以及与SiC_f/SiC复合材料相匹配的热膨胀系数[50]等优点，被认为是极具竞争力的新一代T/EBC涂层面层材料候选体系。目前，国内外已针对T/EBC涂层用稀土铪酸盐陶瓷结构、制备技术、力学/热学性能及抗CMAS和高温水蒸气腐蚀性能开展了相应探索研究。

稀土铪酸盐根据稀土元素的不同可以形成多种类型的化合物。离子半径较大的稀土元素从La至Gd能够形成焦绿石结构的稀土铪酸盐$RE_2Hf_2O_7$，离子半径较小的稀土元素从Ho至Lu以及Sc能够形成δ结构的稀土铪酸盐$RE_4Hf_3O_{12}$。其中部分的焦绿石$RE_2Hf_2O_7$和δ-$RE_4Hf_3O_{12}$在高温下会发生有序无序转变，从氧空位有序结构转变为氧空位无序萤石结构。与$RE_2Hf_2O_7$相比，$RE_4Hf_3O_{12}$中稀土含量比例更高，而稀土元素被认为是涂层材料晶化CMAS熔体的主要成分，因此$RE_4Hf_3O_{12}$在抗CMAS腐蚀方面会有更好的表现。在$RE_4Hf_3O_{12}$的使用中需要考虑到材料的有序无序转变过程，其中δ-$Yb_4Hf_3O_{12}$和δ-$Lu_4Hf_3O_{12}$转变温度较高，可以保持相稳定至1600 ℃以上[51]，而δ-$Ho_2Hf_2O_7$、δ-$Er_2Hf_2O_7$、δ-$Tm_2Hf_2O_7$转变温度较低，在高温应用时使用其萤石结构的相，可以避免高温时的相变。

Duran等[52]绘制了HfO_2-Yb_2O_3相图，实验确认了有序相δ-$Yb_4Hf_3O_{12}$稀土铪酸盐的存在，且其转变为无序萤石结构的温度大约为1580 ℃。Karaulov等[50]研究ZrO_2-HfO_2-Gd_2O_3和ZrO_2-HfO_2-Yb_2O_3体系时也获得了$Yb_4Hf_3O_{12}$，同时测量发现铪酸盐具有比锆酸盐更低的热膨胀系数。Poerschke等[24]对HfO_2-Yb_2O_3相图进一步完善，确定了更精确的相区边界，如图3所示。

Lopato等[51,53]采用共沉淀法制备几种$RE_4Hf_3O_{12}$（RE=Er、Tm、Yb、Lu、Sc）和$RE_4Zr_3O_{12}$（RE= Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc），并测量了晶胞参数和有序无序转变温度，研究发现，晶胞参数随稀土离子半径增大而增大，高温下都会发生有序到无序的转变，且转变温度随稀土离子半径增大而降低，稀土铪酸盐具有比同种稀土元素的锆酸盐更高的转变温度。Ueno等[54]研究了$Lu_4Hf_3O_{12}$的水蒸气腐蚀行为，在1500 ℃含水蒸气条件下失重与$Lu_2Si_2O_7$和莫来石为相同数量级，侵蚀主要发生在Lu_2O_3富集区域。Poerschke等[24,55-56]研究了δ-$Yb_4Hf_3O_{12}$的抗CMAS腐蚀能力以及与稀土硅酸盐的化学相容性，发现其仅与稀土单硅酸盐Yb_2SiO_5相容，若与稀土双硅酸盐$Yb_2Si_2O_7$接触会导致界面反应，造成层间脱粘。δ-$Yb_4Hf_3O_{12}$阻止CMAS渗透的作用有限，可能是由于Yb结晶生成磷灰石的能力不足，预期稀土离子半径较大的RE可能会有更强磷灰石晶化能力[55]。

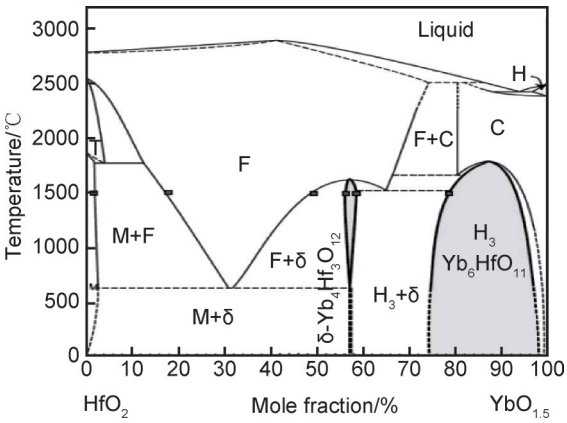


图3 HfO_2-Yb_2O_3相图[24]

Fig.3 HfO_2-Yb_2O_3 phase diagram[24]

基于上述总结可见，尽管稀土铪酸盐材料在新一代热障/环境障涂层性能需求层面具有优异表现，当前稀土铪酸盐体系研究仍面临两个主要挑战。一方面，现有单一稀土组元铪酸盐体系难以平衡抗水氧腐蚀与CMAS侵蚀的协同防护需求，后续尚需通过多主元掺杂/高熵化设计，厘清高熵效应对相稳定性及耐蚀性的影响规律，发展兼具热障性能优化、抗水蒸气氧化及抗熔融硅酸盐侵蚀多效协同的铪酸盐材料新体系。此外，制备技术方面，还需要针对高质量稀土铪酸盐涂层的等离子沉积控制技术，以及热-力-化多场耦合工况下的T/EBC涂层性能开展系统性研究，以为其在新一代热/环境障涂层的工程化应用提供全流程技术支撑和数据参考。

3 稀土氧化物在热/环境障涂层中的应用

3.1 稀土氧化物的结构特性

稀土氧化物（RE_2O_3，RE = 镧系元素、Y或Sc）具有独特的物理和化学性质，因此在材料科学领域被广

泛研究和应用。根据温度和RE^{3+}阳离子的半径，研究表明[57]，单组元RE_2O_3存在五种多晶型，其中三种较为常见，分别是A-型、B-型、C-型，其晶体结构如图4所示。图4(a)显示了A-型结构($P\bar{3}m1$)RE_2O_3，晶格中的稀土阳离子呈七重配位；图4(b)显示了B-型结构($C2/m$)RE_2O_3，晶格中大部分稀土阳离子呈六重配位，还有一部分阳离子被七个氧离子包围；图4(c)所示为C-型结构($Ia\bar{3}$)RE_2O_3，晶格中所有的阳离子均呈六重配位。在正常条件下，La_2O_3、Ce_2O_3、Pr_2O_3、Nd_2O_3的稳定结构为六方A-型；Sm_2O_3、Eu_2O_3和Gd_2O_3可能以单斜B-型和立方C-型存在；Tb_2O_3、Dy_2O_3、Ho_2O_3、Er_2O_3、Tm_2O_3、Yb_2O_3、Lu_2O_3、Y_2O_3和Sc_2O_3的稳定结构为立方C-型。Foex等[58]的研究表明，La_2O_3、Ce_2O_3、Pr_2O_3和Nd_2O_3在室温下可能以C-型结构稳定存在，但加热后会向A-型转变。目前，单组元RE_2O_3的研究多处于理论计算阶段，各种RE_2O_3的稳定结构并未达成完全统一的说法，且大部分元素的单组元稀土氧化物研究成本较高，通常不作为工程应用的主要原料，在一定程度上阻碍了单组元稀土氧化物基础结构数据的收集和验证。此外，由于高熵化带来的性能提升，研究者更关注于多组元稀土氧化物的实验研究[59-66]。

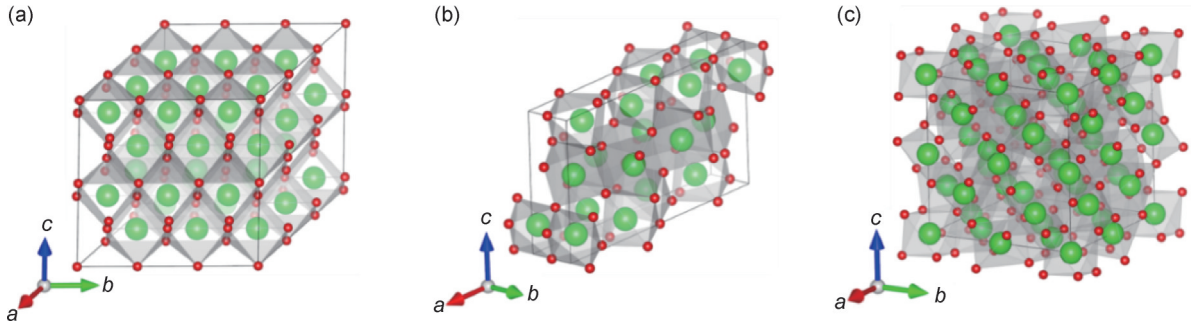


图4　RE_2O_3结构的多面体表征，大球体和小球体分别代表RE原子和O原子
(a)A-型结构；(b)B-型结构；(c)C-型结构

Fig.4　Polyhedral representation of RE_2O_3, where the large spheres represent RE atoms and the small spheres represent O atoms
(a)type A structure; (b)type B structure; (c)type C structure

3.2　稀土氧化物性能

3.2.1　热膨胀系数

图5显示了文献报道中的部分稀土氧化物的热膨胀系数[59-66]，结果表明，C-型结构稀土氧化物与A-型和B-型相比，热膨胀系数更接近于SiC_f/SiC复合材料，具有更优的热膨胀匹配特性。其中，$Gd_{1-x}Ce_x$、$Eu_{1-x}Ce_x$和$Nd_{1-x}Ce_x$二元稀土氧化物中，随着Ce含量的占比不断提高，稀土氧化物的热膨胀系数也不断升高。由此可见，在Gd、Eu和Nd的晶格中掺入热膨胀系数相对较高的铈，会显著提高体系的热膨胀系数。而且，Gd_2O_3、Eu_2O_3和Nd_2O_3的晶型为C-型结构，表现为有序的一个大的阴离子空位，即假想缺陷萤石结构中的一个氧空位。晶格空位掩盖了热膨胀，因此随着越来越多的Ce掺杂，氧空位的数量也会减少，从而增加了热膨胀系数。

高熵和熵稳定氧化物表现出显著的低导热性，这是由于不同类型阳离子在陶瓷中的较大的溶解度和分布增加了声子散射。高熵稀土氧化物($Eu_{0.2}Er_{0.2}Lu_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2O_3$和$(Sm_{0.2}Er_{0.2}Lu_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2O_3$的热膨胀系数均在$8.0\times10^{-6}$ K^{-1}左右，与Lu_2O_3、Yb_2O_3和Y_2O_3相近。一般情况下，制备高熵稀土氧化物能够有效提高材料的抗CMAS腐蚀性能、降低热导率，获得性能更好的T/EBC涂层。

3.2.2　热扩散系数与热导率

稀土氧化物具有较低的热导率，满足T/EBC涂层材料需要的热阻隔能力，表2[62,64]汇总了部分高熵稀土氧化物的热扩散系数及热导率。Y_2O_3的热扩散系数为5.23×10^{-6} $m^2\cdot s^{-1}$，热导率为21.4 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，而多组元$(Eu_{0.2}Er_{0.2}Lu_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2O_3$和$(Sm_{0.2}Er_{0.2}Lu_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2O_3$高熵稀土氧化物的热导率降低至4.6～5.1 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。调整多组元稀土氧化物中各元素的配比，还能够使热导率进一步降低，增强隔热效果。

3.2.3　力学性能

镧系稀土氧化物具有优异的热机械性能，但由于其价格昂贵，纯稀土氧化物力学性能的实验研究非常少。Miran等[67]和Richard等[68]通过DFT计算了Ln_2O_3的体积模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比，如表3所示。计算结果与实验数据符合良好，具有较高的可靠性。

所有的RE_2O_3均满足立方结构稳定标准：$C_{44}>0$，$C_{11}>|C_{12}|$和$C_{11}+2C_{12}>0$的，表明所有C型稀土氧化物Ln_2O_3在$T=0$ K时都是机械稳定的。其中Ce_2O_3的杨氏模量最高，为245.99 GPa，Yb_2O_3的杨氏模量最小，

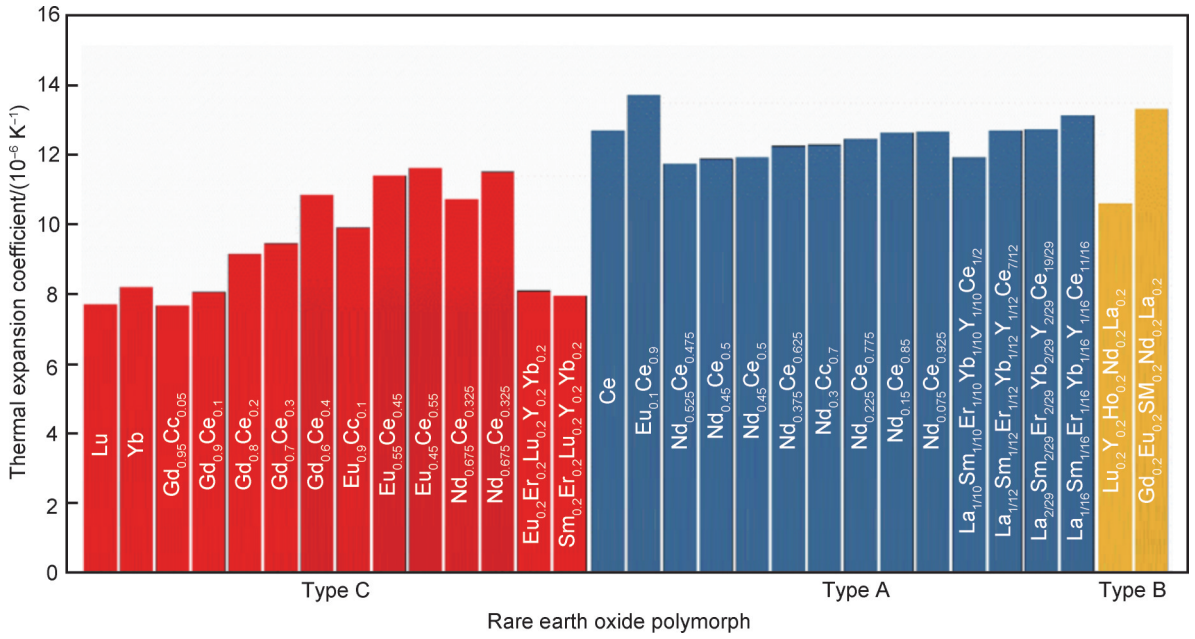


图5 稀土氧化物的热膨胀系数[59-66]

Fig.5 Coefficient of thermal expansion of rare earth oxides[59-66]

表2 部分稀土氧化物的热扩散系数(D_{th})、比热容(c_p)和热导率(κ)[62,64]

Table 2 Thermal diffusivity (D_{th}), specific heat capacity (c_p), and thermal conductivity (κ) of some rare earth oxides[62,64]

Material	D_{th}/(10^{-6} $m^2 \cdot s^{-1}$)	c_p/(J·mol^{-1}·K^{-1})	κ/(W·m^{-1}·K^{-1})
$(Eu_{0.2}Er_{0.2}Lu_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2O_3$	1.92	109.55	5.1
$(Sm_{0.2}Er_{0.2}Lu_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2O_3$	1.88	108.19	4.6
$(Sm_{0.2}Er_{0.2}La_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2O_3$			2.5
$(Sm_{0.2}Er_{0.2}La_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2Ce_{0.4}O_{3.8}$			2.45
$(Sm_{0.2}Er_{0.2}La_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2Ce_{1.2}O_{5.4}$			2.2
$(Sm_{0.2}Er_{0.2}La_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2Ce_2O_7$			1.85
$(Sm_{0.2}Er_{0.2}La_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})_2Ce_{2.8}O_{8.6}$			2.3
$(Y_{0.33}Yb_{0.33}Er_{0.33})_2O_3$			3.3
$(Y_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2}Ho_{0.2}Nd_{0.2})_2O_3$			3.2
$(Y_{0.28}Yb_{0.28}Er_{0.28}La_{0.16})_2O_3$			2.7
Nd_2O_3			3.8
Y_2O_3	5.23	102.32	21.4

表3 稀土氧化物弹性常数(C_{11}、C_{12}、C_{44})、体积模量(B),剪切模量(G)、杨氏模量(E)和泊松比(v)[67-68]

Table 3 Elastic constants (C_{11}, C_{12}, C_{44}), volume modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E) and Poisson's ratio (v) of rare earth oxides[67-68]

Material	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	G/GPa	E/GPa	v
La_2O_3	196.22	98.29	79.34	133.9	63.57	164.14	0.29
Ce_2O_3	283.94	152.02	135.42	148.5	95.28	245.99	0.29
Pr_2O_3	211.42	108.44	85.52	148.2	67.63	175.24	0.29
Nd_2O_3	223.76	109.85	91.04	150.5	73.46	189.06	0.28
Pm_2O_3	200.74	97.69	75.53	153.8	63.66	164.55	0.29
Sm_2O_3	216.19	116.07	100.12	153.4	71.51	185.03	0.29
Eu_2O_3	132.86	86.35	59.56	156.1	36.66	98.21	0.33
Gd_2O_3	265.41	107.76	113.43	158.3	96.48	241.09	0.24
Tb_2O_3	258.48	111.73	110.98	158.6	92.10	231.97	0.25
Dy_2O_3	243.98	105.31	99.10	159.9	84.58	213.93	0.26
Ho_2O_3	249.36	103.86	97.77	161.6	85.94	217.02	0.26
Er_2O_3	255.41	114.21	105.42	161.2	88.05	223.48	0.26
Tm_2O_3	266.90	112.97	106.98	161.6	92.54	233.74	0.26
Yb_2O_3	160.52	121.57	71.36	161.6	34.54	95.46	0.38
Lu_2O_3	312.78	148.36	60.50	179.4	67.64	182.66	0.35

为 95.46 GPa。Lu_2O_3 的体积模量最大，为 203.16 GPa。T/EBC涂层材料对热机械性能有一定的要求，因此在设计过程中选取倾向于实现高弹性模量、高体积模量和高剪切模量的稀土元素，如Ho、Er、Gd、Sm等能够显著提高涂层材料的耐用性与可靠性。

3.2.4 抗腐蚀能力

CMAS是航空发动机涡轮部件最常见的腐蚀来源，悬浮在空气中的硅质颗粒被吸入后附着于热端部件上，导致涂层降解。CMAS腐蚀产物可以分为三类，分别是本征结晶产物、再沉淀产物和反应结晶产物，前两种通常对腐蚀的影响非常小，后者则是决定腐蚀行为的关键。在环境障涂层的CMAS腐蚀过程中，磷灰石(apatite)是报道和研究最多的反应结晶产物，此外还包括一些硅酸盐和铝硅酸盐反应结晶产物，如石榴石(garnet)、硅磷酸钙(silicocarnotite)等。

稀土元素与CMAS形成的反应层致密性比较强，可以阻止其向叶片基体渗透。不同稀土元素的阻隔能力存在差异。高远[69]的研究表明，CMAS与RE_2O_3反应结晶产物主要是磷灰石，反应层的厚度随着RE^{3+}半径的增大而增大。张广珩[70]研究了La_2O_3、Nd_2O_3、Gd_2O_3、Tb_4O_7、Ho_2O_3、Er_2O_3、Tm_2O_3、Yb_2O_3和Lu_2O_3与CMAS沉积物在1300 ℃下的结晶反应，发现La_2O_3、Nd_2O_3、Gd_2O_3和Ho_2O_3与CMAS沉积物反应的过程中，结晶产物只有磷灰石；Er_2O_3、Tm_2O_3、Yb_2O_3和Lu_2O_3与CMAS沉积物反应后，除磷灰石外还能观察到石榴石和硅磷酸钙。通过对反应产物的晶体结构特征及RE^{3+}的分布规律分析之后，张广珩认为Gd_2O_3和Tb_4O_7成分更容易诱发磷灰石的结晶，含有这两种成分的涂层或涂层材料通常表现出更差的抗CMAS腐蚀性能，而与磷灰石不同，石榴石和磷硅酸钙仅在少数的环境障涂层或涂层材料（通常含有Er_2O_3、Tm_2O_3、Yb_2O_3和Lu_2O_3成分）的CMAS腐蚀过程中发生结晶。从反应热力学角度看来，石榴石或磷硅酸钙产物结晶对CMAS腐蚀性能的提高更为有利。

从已报道的研究中不难发现，稀土氧化物的抗腐蚀能力与稀土元素种类息息相关，而不同稀土元素中最关键的差异则是离子半径。通过调整高熵氧化物中各种稀土元素的配比，控制稀土氧化物中离子的平均尺寸，同时综合考虑各种稀土元素的热物理和抗腐蚀特性，可以进一步提升材料的性能。因此，高熵稀土氧化物是新一代T/EBC涂层体系优秀的备选材料。

3.3　铪改性稀土氧化物

氧化铪陶瓷具有高熔点、高介电常数、良好的热稳定性和化学稳定性、高折射率等优异性能，在微电子器件栅极介质层、极端环境热防护系统及第三代半导体界面工程等众多高新技术领域起着关键性作用。表4显示了氧化铪陶瓷的部分性能参数。

表4　氧化铪陶瓷的基本性能参数

Table 4　Physical and chemical parameters of hafnium oxide ceramics

Melting point/℃	Density/($g\cdot cm^{-3}$)	Coefficient of thermal expansion/K^{-1}	Thermal conductivity/($W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)	Dielectric constant	Band gap/eV	Refractive index
2780-2810	9.68	$(5.6\text{-}5.8)\times10^{-6}$	1.31-1.96	20-25	5.7	2.11-2.2

铪集成半导体因其在环境条件下出色的载流子迁移率而备受追捧，铪掺杂导致静态介电常数发生重大变化，因此被用于提高光电性能。铪掺杂$SnSe_2$表现出出色的光响应，在120 mW/cm的照明强度下记录的峰值光电流为198.28 μA^2蓝光[71]。此外，含铪材料在催化领域的研究是未来探索的方向。有研究者提出将铪引入沸石和SBA-15二氧化硅的壁中，以有效催化：将甘油转化为溶胶[72]、Friedel-Crafts烷基化反应[73]、乙醇和乙醛转化为1，3-丁二烯[74]、甘油缩醛[75]和葡萄糖异构化为果糖[76]。

在高温防护涂层领域，氧化铪也被广泛应用。锆和铪的原子半径和离子半径非常相似，Zr^{4+}=0.084 nm，Hf^{4+}=0.083 nm。ZrO_2和HfO_2具有相似的化学性质。HfO_2在常压下有三种晶型，单斜、四方和立方，单斜相在室温下稳定，四方相和立方相只有在非常高的温度下才会出现。将电子价低于Hf^{4+}的离子掺入HfO_2中，会产生缺陷和氧空位。掺杂剂越多，用于补偿的氧空位浓度越高，从而稳定了四方相和立方相，这些空位被随机地安排在Hf^{4+}的局部环境中，形成了几个略有不同、协调程度不同的位点。当两个Hf^{4+}被两个RE^{3+}取代时，由于电荷补偿而形成的氧空位随机分布在阴离子亚晶格中。RE^{3+}占据了晶格中的Hf^{4+}位置，倾向与8个氧原子配位，造成Hf^{4+}周围产生氧空位。Hf—O键的强共价性质有利于配位7个氧原子，如单斜结构的情况。Hf^{4+}的平均配位数在掺杂后有效降低，从而在较低温度下稳定四方相和立方相。因此，根据不同的RE^{3+}的浓度，可以实现单斜、四方或立方结构，结构可以根据掺杂剂的摩尔量和大小来定制。这意味着掺杂铪的高熵稀土氧化物或者稀土铪酸盐，可以通过调节Hf^{4+}与RE^{3+}的配比来控制结构，从而获得更优的热物性能[77]。

已有研究证明将少量的铪掺入稀土氧化物中会给性能带来明显的影响。Lakiza等[78]在黏结层中掺入少量（不超过1%）铪，提高其抗循环氧化性，同时增加了热生长氧化层与黏结层的附着力，提高其强度。目前，含铪体系与稀土氧化物相结合的陶瓷被认为是航天工业、核电工程和冶金等大量高温加工的有前途的材料。因此，氧化铪改性稀土氧化物成为新一代T/EBC涂层极具潜力的备选材料。

考虑到新一代高推比航空发动机高压涡轮部件面临的高达1500 ℃的燃气温度，以及高载荷和循环燃气冲蚀耦合环境的严苛挑战，在通过氧化铪改性稀土氧化物新材料的研发中，必须在实现材料高温稳定性及隔热性能的同时，保证氧化铪改性稀土氧化物与涂

层体系中涂层黏结层和热/环境障层之间的化学成分相容性。例如，在涂层成分设计方面，可考虑采用理论模拟结合实验制备手段，针对氧化铪改性以及高熵稀土氧化物成分设计需求，围绕高熵稀土氧化物中多种稀土元素组合的选择，以及氧化铪掺杂量开展系统性研究。采用第一性原理方法、声子计算方法结合以Slack模型为代表的热导率计算模型，理论模拟氧化铪掺杂前后高熵稀土氧化物材料的热稳定性、晶格热导率和热膨胀系数等关键参数，结合优选材料体系的实验制备与性能表征验证，阐明多元稀土氧化物及不同氧化铪掺杂量对材料相结构及热物性的影响规律；结合新一代T/EBC涂层整体结构设计，例如氧化铪改性稀土氧化物T/EBC底层的黏结层，甚至过渡层材料成分、热膨胀特性及化学稳定性等，系统性评价T/EBC/过渡层/黏结层/CMC基体之间的化学相容性及热膨胀匹配性，为实现氧化铪改性稀土氧化物T/EBC涂层成分的高效筛选提供指导。

4 未来发展趋势

新一代高推重比航空发动机高温结构部件服役环境苛刻，表面承受的服役温度高达1500 ℃，而现有SiC_f/SiC复合材料的耐温极限在1400 ℃左右，亟须开发承温能力高、热导率低、热膨胀系数与基体匹配、抗腐蚀性能优的热/环境障涂层体系。近年来，尽管国内外在T/EBC涂层的成分设计、工艺探索以及模拟服役性能表征方面都开展了相应工作，但已有黏结层耐温能力、稀土单硅酸盐环境障层长期服役可靠性等尚不能满足承温1500 ℃以上的陶瓷基复合材料用热障/环境障涂层的应用需求。此外，涡轮部件用先进涂层制备工艺探索也是重中之重。

(1)发展热/环境障涂层新材料体系。当前已有研究聚焦于具有高温稳定性和低热导率的氧化物陶瓷体系，包括稀土锆酸盐、钽酸盐、铝酸盐、磷酸盐及铪酸盐等材料。稀土锆酸盐体系展现出优异的隔热性能与化学稳定性，但其断裂韧性受限于铁弹畴增韧机制的缺失，且多元改性易引发等离子制备过程中元素蒸汽压失配而失稳问题；稀土钽酸盐体系因具备类YSZ铁弹增韧特性显示出应用潜力，但其同步实现高温稳定性及与复合材料热膨胀梯度匹配性的工程化路径仍需系统验证；稀土铝酸盐体系在热机械性能平衡性方面具有优势，但需通过组分优化提升高熵化设计中的热膨胀调控能力；稀土磷酸盐体系虽具有突出的耐腐蚀性能，但单组元材料存在相变温度窗口狭窄与热稳定性不足的缺陷，其高熵化体系的组分多样性研究亟待扩展；稀土铪酸盐体系因其与SiC_f/SiC复合材料的热匹配特性成为研究热点，但在多稀土组元协同改性、抗水氧/CMAS腐蚀复合防护等方向仍面临多重技术挑战。上述材料体系的高熵化设计虽为性能提升提供了新思路，但其规模化制备工艺与多环境耦合服役性能仍需通过系统性基础研究实现突破。

(2)发展涡轮部件用先进涂层制备技术。涡轮部件用先进涂层制备技术的系统化发展需构建覆盖材料设计-工艺开发-性能验证的全链条创新体系。在喷涂粉体喂料技术层面，应重点突破高纯度球形粉体的可控合成技术，通过改进喷雾造粒技术或等离子球化参数，优化粉体粒度分布，必要时可进一步采用表面修饰技术调控粉体流动性和松装密度。在喷涂工艺开发方面，必须进行涂层制备工艺与复合材料基体匹配性研究，建议考虑建立基于数值模拟的等离子喷涂参数优化模型，同时探索超音速火焰喷涂、悬浮液等离子喷涂和电子束物理气相沉积等新工艺在涡轮部件复杂型面上的工艺适应性。针对制备态涂层的后处理技术，应发展多阶段热处理工艺(如梯度退火＋等温时效)，通过优化升温速率和保温时间来调控涂层的组织结构和残余应力分布。通过建立粉体特性-工艺参数-组织结构-服役性能的定量映射关系，最终获得结合强度高、成分与形貌可控、性能参数稳定的高质量涂层。

(3)建立涂层全流程制备工艺规范。针对1500 ℃以上SiC_f/SiC复合材料涡轮部件热/环境障涂层的技术应用，需要以工程应用为前提建立覆盖原料合成、基体预处理、涂层沉积及后处理的全流程工艺规范体系。结合高纯度、窄粒度分布等离子喷涂用粉体制备技术，建立基于粒度分析与SEM联用的粉体质量评价标准；通过动态调控等离子喷涂关键参数，以及涂层相组成与微观结构表征，形成涵盖基体预处理、等离子功率、速率匹配及气氛控制的多核心工艺参数沉积控制标准；针对后处理工序，应建立包含退火温度、升降温速率、处理时长等关键技术指标的涂层热处理工艺规范。

总之，研发下一代航空发动机高压涡轮部件用防护涂层必须依托于涂层成分高效筛选、创新结构设计及喷涂工艺系统研究，建立延缓涂层腐蚀侵伤损伤速率和提升可靠性的新机制，推动新涂层技术进步并支撑高推重比航空发动机的先进性设计与重点型号发展。特别是面向1500 ℃以上新型热/环境障涂层的技术应用，亟待开展高质量涂层多层次设计和全流程制备技术研究，实现涂层研发新突破。

参考文献

[1] PADTURE N P. Environmental degradation of high-temperature protective coatings for ceramic-matrix composites in gas-turbine engines[J].npj Materials Degradation,2019,3:11.

[2] RIDLEY M J, PINNISI D J, OPILA E J. Holistic comparison of environmental barrier coating material candidates through design of a figure of merit [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2024,107(7):4405-4422.

[3] PAKSOY A H,XIAO P.Review of processing and design methodologies of environmental barrier coatings for next generation gas turbine applications[J]. Advances in Applied Ceramics, 2023, 122 (1):36-56.

[4] TEJERO-MARTIN D, BENNETT C, HUSSAIN T. A review on environmental barrier coatings: history, current state of the art and future developments[J].Journal of the European Ceramic Society,2021,41(3):1747-1768.

[5] SULTANA F, YANG N, XU C Y, et al.Synthesis and characterization of functionally graded SiC-mullite thermal material[J].Journal of Solid State Chemistry,2024,330:124414.

[6] LEE K N, MILLER R A, JACOBSON N S. New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide [J]. Journal of the American Ceramic Society,1995,78(3):705-710.

[7] LEE K N, FOX D S, ELDRIDGE J I, et al. Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS [J].Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(8): 1299-1306.

[8] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics [J].Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(10): 1705-1715.

[9] CHEN P, ZHOU Y, HE J, et al. On the crystal chemistry of $RE_2Si_2O_7$: revisited structures, group-subgroup relationship, and insights of Ce^{3+}-activated radioluminescence[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35(6):2635-2646.

[10] FERNÁNDEZ-CARRIÓN A J, ALLIX M, BECERRO A I. Thermal expansion of rare-earth pyrosilicates [J]. Journal of the American Ceramic Society,2013,96(7):2298-2305.

[11] 田志林.几种稀土硅酸盐陶瓷的预测、制备和性能研究[D].北京:中国科学院大学,2016.
TIAN Z L. Prediction, preparation and properties of several rare earth silicate ceramics [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences,2016.

[12] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J M, et al. Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE_2SiO_5 (RE = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications[J].Journal of the European Ceramic Society,2016,36(1):189-202.

[13] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J M, et al. Damage tolerance and extensive plastic deformation of β-$Yb_2Si_2O_7$ from room to high temperatures[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015,98(9):2843-2851.

[14] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J Y. Synthesis, mechanical and thermal properties of a damage tolerant ceramic: β-$Lu_2Si_2O_7$[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(13): 3641-3650.

[15] TIAN Z L, ZHANG J, ZHENG L Y, et al. General trend on the phase stability and corrosion resistance of rare earth monosilicates to molten calcium-magnesium-aluminosilicate at 1300 ℃[J]. Corrosion Science,2019,148:281-292.

[16] OHJI T, SINGH M. Engineered ceramics: current status and future prospects [M]. Columbus, Ohio: Wiley-American Ceramic Society, 2015.

[17] PRATT & WHITNEY (PW). Group. Pratt & Whitney's F119 powers F-22 raptor to 500,000 engine flighty hours[EB/OL]. [2017-06-20]. https://www.prnewswire.com/news-releases/pratt-whitneys-f119-powers-f-22-raptor-to-500000-engine-flight-hours-300476303.html.

[18] 王铀,孟君晟,刘赛月,等.环境障涂层-挑战与机遇[J].国际航空航天科学,2018,6(3):17-29.
WANG Y, MENG J S, LIU S Y, et al. Environmental barrier coatings-challenges and opportunities [J]. Journal of Aerospace Science and Technology,2018,6(3):17-29.

[19] VAN ROODE M, PRICE J, KIMMEL J, et al. Ceramic matrix composite combustor liners: a summary of field evaluations [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2007, 129 (1):21-30.

[20] FANG G W, GAO X G, SONG Y D. A review on ceramic matrix composites and environmental barrier coatings for aero-engine: material development and failure analysis [J]. Coatings, 2023, 13 (2):357.

[21] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion[J].Nature Materials,2016,15(8):804-809.

[22] YIN Q, SHEN K H, WANG Y, et al. Research progress of rare earth zirconate thermal barrier coating ceramic materials[J].Materials Today Communications,2025,42:111579.

[23] HUANG T T, LIU Y F, FAN W, et al. Investigations on the mechanical and thermal properties of multicomponent dual-phase rare-earth zirconate ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds,2024,1007:176425.

[24] POERSCHKE D L, VAN SLUYTMAN J S, WONG K B, et al. Thermochemical compatibility of ytterbia-(hafnia/silica) multilayers for environmental barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2013, 61(18):6743-6755.

[25] SPITSBERG I, STEIBEL J. Thermal and environmental barrier coatings for SiC/SiC CMCs in aircraft engine applications[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004, 1(4): 291-301.

[26] ESMAEILKHANIAN A H, SHARIFIANJAZI F, AHMADI E, et al. Thermal barrier coating with improved durability: an overview of doped, nanostructured, multilayered, and gradient-structured zirconia-based thermal barrier coatings [J]. Materials Today Communications,2023,37:107514.

[27] CLARKE D R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology,2003,163/164:67-74.

[28] SHAO Y Q, XU J, WEI M Y, et al. Rare-earth zirconate high-

entropy nanofibrous porous ceramics for high-temperature thermal insulation applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(16): 7635-7643.

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

[30] SI Y C, LI L F, WANG R D, et al. Preparation, thermophysical properties and corrosion resistance of high-entropy rare earth tantalates $(5RE_{0.2})TaO_4$ (RE=Y, Gd, Dy, Ce, Sm, La, Yb) ceramics as promising thermal barrier coating materials[J]. Ceramics International, 2025, 51(8): 10783-10793.

[31] WANG J, LI J Y, JIANG C Y, et al. Advanced rare earth tantalate $RETaO_4$ (RE=Dy, Gd and Sm) with excellent oxygen/thermal barrier performance[J]. Journal of Rare Earths, 2024, 42(8): 1595-1603.

[32] WANG J K, CHEN L, WANG G, et al. Dual-phase zirconate/tantalate high-entropy ceramics boost thermal properties and fracture toughness for thermal barrier coating materials[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 32: 3825-3830.

[33] ZHANG L Y, LUO K R, CHEN L, et al. $A_4Ta_2O_9$ (A=Ca, Mg) tantalate as novel thermal barrier coatings materials with superior calcium-magnesium-alumino-silicate corrosion resistance[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2025, 45(4): 117090.

[34] OGAWA T, MATSUDAIRA T, YOKOE D, et al. Spontaneously formed nanostructures in double perovskite rare-earth tantalates for thermal barrier coatings[J]. Acta Materialia, 2021, 216: 117152.

[35] ZHOU X, LIAO J, WANG J, et al. Realized the reducing thermal expansion coefficients and enhancing toughness of rare-earth tantalates $RETaO_4$ ceramics via a biphasic medium-entropy strategy[J]. Ceramics International, 51(29): 60250-60260.

[36] SU T, CHEN L, QU C K, et al. Determinations of Ce solid solution mechanism and limit thermal conductivity of $YTaO_4$ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(1): 150-165.

[37] WU D, YAO Y, SHAN X, et al. ZrO_2-doped $YTaO_4$ as potential CMAS-resistant materials for thermal barrier coatings application [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(11): 6029-6043.

[38] CHEN L, HU M Y, WU P, et al. Thermal expansion performance and intrinsic lattice thermal conductivity of ferroelastic $RETaO_4$ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(8): 4809-4821.

[39] LUO Y Y, CHEN L, WU P, et al. Synthesis and thermophysics properties of ferroelastic $SmNb_{1-X}Ta_XO_4$ ceramics[J]. Ceramics International, 2018, 44(12): 13999-14006.

[40] WANG J, WU F S, ZOU R A, et al. High-entropy ferroelastic rare-earth tantalite ceramic: $(Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})TaO_4$[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(11): 5873-5882.

[41] XIANG H M, FENG Z H, LI Z P, et al. Crystal structure, mechanical and thermal properties of $Yb_4Al_2O_9$: a combination of experimental and theoretical investigations[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(6): 2491-2499.

[42] ZHOU Y C, XIANG H M, LU X P, et al. Theoretical prediction on mechanical and thermal properties of a promising thermal barrier material: $Y_4Al_2O_9$[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2015, 4(2): 83-93.

[43] MORÁN-RUIZ A, VIDAL K, LARRAÑAGA A, et al. Characterization of $Ln_4Al_2O_9$ (Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb) rare-earth aluminates as novel high-temperature barrier materials[J]. Ceramics International, 2018, 44(8): 8761-8767.

[44] FENG J, ZHOU Y X, REN X R, et al. Thermophysical properties of rare earth barium aluminates[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(7): 2718-2723.

[45] CHEN H, ZHAO Z F, XIANG H M, et al. High entropy $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$: a novel high temperature stable thermal barrier material[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 48: 57-62.

[46] LI L Z, SUN J B, LU W H, et al. Hot corrosion behavior of multi-component rare earth phosphate materials exposed to molten V_2O_5 salt[J]. Ceramics International, 2024, 50(17): 31650-31664.

[47] LI L Z, SUN J B, LI C G, et al. CMAS resistance characteristics of multi-components rare earth phosphate materials at 1250 ℃ and 1350 ℃[J]. Ceramics International, 2023, 49(23): 39369-39383.

[48] BRYCE K, SHIH Y T, HUANG L P, et al. Calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS) corrosion resistance of high entropy rare-earth phosphate $(Lu_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2}Y_{0.2}Gd_{0.2})PO_4$: a novel environmental barrier coating candidate [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(14): 6461-6472.

[49] ZHANG P X, WANG E H, GUO C Y, et al. High-entropy rare earth phosphates ($REPO_4$, RE = Ho, Tm, Yb, Lu, Dy, Er and Y) with excellent comprehensive properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(3): 1873-1879.

[50] KARAULOV A G, ZOZ E I. Phase formation in the ZrO_2-HfO_2-Gd_2O_3 and ZrO_2-HfO_2-Yb_2O_3 systems[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 1999, 40(11): 479-483.

[51] LOPATO L M, RED'KO V P, GERASIMYUK G I, et al. Synthesis of some REE zirconates (hafnates)[J]. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1990, 29(4): 318-320.

[52] DURAN P, PASCUAL C. Phase equilibria and ordering in the system HfO_2-Yb_2O_3[J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(4): 1178-1184.

[53] RED'KO V, LOPATO L. Crystal structure of the compounds $M_4Zr_3O_{12}$ and $M_4Hf_3O_{12}$ (Where M is a rare-earth element)[J]. Inorganic Material, 1991, 27: 1609-1614.

[54] UENO S, JAYASEELAN D D, KONDO N, et al. High-temperature water vapor corrosion behavior of $Lu_4Hf_3O_{12}$ phase [J]. Ceramics International, 2004, 30(6): 865-867.

[55] POERSCHKE D L, LEVI C G. Effects of cation substitution and temperature on the interaction between thermal barrier oxides and molten CMAS [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(2): 681-691.

[56] POERSCHKE D L, HASS D D, EUSTIS S, et al. Stability and CMAS resistance of ytterbium-silicate/hafnate EBCs/TBC for SiC composites [J]. Journal of the American Ceramic Society,

2015,98(1):278-286.

[57] ZINKEVICH M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides[J]. Progress in Materials Science,2007,52(4):597-647.

[58] FOEX M, TRAVERSE J P. Investigations about crystalline transformation in rare earths sesquioxides at high temperatures [J]. Revue Internationale des Hautes Températures et des Réfractaires, 1966,3:429-453.

[59] MANDAL B P,GROVER V,TYAGI A K.Phase relations,lattice thermal expansion in $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ and $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ systems and stabilization of cubic RE_2O_3 (RE:Eu,Sm)[J].Materials Science and Engineering:A,2006,430(1/2):120-124.

[60] GROVER V,TYAGI A K.Phase relations,lattice thermal expansion in CeO_2-Gd_2O_3 system,and stabilization of cubic gadolinia [J].Materials Research Bulletin,2004,39(6):859-866.

[61] CHAVAN S V,MATHEWS M D,TYAGI A K.Phase relations and thermal expansion studies in the CeO_2-$NdO_{1.5}$ system[J].Materials Research Bulletin,2005,40(9):1558-1568.

[62] SUN Y N,XIANG H M,DAI F Z,et al.Preparation and properties of CMAS resistant bixbyite structured high-entropy oxides RE_2O_3 (RE = Sm,Eu,Er,Lu,Y,and Yb):promising environmental barrier coating materials for Al_2O_{3f}/Al_2O_3 composites[J]. Journal of Advanced Ceramics,2021,10(3):596-613.

[63] PAVLIK A,USHAKOV S V,NAVROTSKY A,et al.Structure and thermal expansion of Lu_2O_3 and Yb_2O_3 up to the melting points[J].Journal of Nuclear Materials,2017,495:385-391.

[64] XU L,SU L,WANG H J,et al.Tuning stoichiometry of high-entropy oxides for tailorable thermal expansion coefficients and low thermal conductivity[J].Journal of the American Ceramic Society,2022,105(2):1548-1557.

[65] USHAKOV S V,HAYUN S,GONG W P,et al.Thermal analysis of high entropy rare earth oxides[J].Materials,2020,13(14):3141.

[66] PIANASSOLA M,ANDERSON K,AGCA C,et al.*In situ* high-temperature structural analysis of high-entropy rare-earth sesquioxides[J].Chemistry of Materials,2023,35(3):1116-1124.

[67] MIRAN H A,ALTARAWNEH M,WIDJAJA H,et al.Thermo-mechanical properties of cubic lanthanide oxides [J]. Thin Solid Films,2018,653:37-48.

[68] RICHARD D,ERRICO L A,RENTERÍA M.Structural properties and the pressure-induced C → A phase transition of lanthanide sesquioxides from DFT and DFT + U calculations[J].Journal of Alloys and Compounds,2016,664:580-589.

[69] 高远.稀土与CMAS的作用规律及热障涂层CMAS防护方法[D].天津:天津大学,2022.
GAO Y. Interaction between rare earth and CMAS and CMAS protection method of thermal barrier coating[D]. Tianjin: Tianjin University,2022.

[70] 张广珩.稀土氧化物与CMAS反应机理研究及耐腐蚀环境障涂层成分设计[D].合肥:中国科学技术大学,2024.
ZHANG G H. Study on reaction mechanism between rare earth oxides and CMAS and design of components of corrosion resistant environmental barrier coatings[D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2024.

[71] PATEL M,SOLANKI G K,TANNARANA M,et al.Synergistic effect of hafnium doping in tin diselenide for enhanced photodetection application[J].Optical Materials,2022,133:112909.

[72] SOUMOY L,CÉLIS C,DEBECKER D P,et al.Hafnium-doped silica nanotubes for the upgrading of glycerol into solketal: enhanced performances and in-depth structure-activity correlation [J].Journal of Catalysis,2022,411:41-53.

[73] HUANG Y B,LUO Y J,WANG F.Hafnium-doped mesoporous silica as efficient lewis acidic catalyst for Friedel-crafts alkylation reactions[J].Nanomaterials,2019,9(8):1128.

[74] OSUGA R,FANG P X,NISHIYAMA H,et al.Development of Hf-containing SBA-15 catalysts with highly dispersed active sites for 1,3-butadiene production from ethanol and acetaldehyde [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 346: 112278.

[75] UDAYAKUMAR V, PANDURANGAN A. Synthesis of Hf/SBA-15 Lewis acid catalyst for converting glycerol to value-added chemicals[J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24(4): 979-990.

[76] BOTTI L,KONDRAT S A,NAVAR R,et al.Solvent-activated hafnium-containing zeolites enable selective and continuous glucose-fructose isomerisation [J]. Angewandte Chemie International Edition,2020,59(45):20017-20023.

[77] BORGES F H,DA HORA OLIVEIRA D S,HERNANDES G P, et al. Highly red luminescent stabilized tetragonal rare earth-doped HfO_2 crystalline ceramics prepared by sol-gel[J]. Optical Materials:X,2022,16:100206.

[78] LAKIZA S M,HRECHANYUK M I,RED'KO V P,et al.The role of hafnium in modern thermal barrier coatings [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics,2021,60(1):78-89.

基金项目:中国航发集团产学研合作项目(HFZL2023CXY022)

收稿日期:2025-02-27;**录用日期**:2025-05-06

通讯作者:罗文东(1989—),男,高级工程师,硕士,主要从事陶瓷基复合材料及热防护涂层、材料结构/工艺一体化设计和制造工艺研究,联系地址:北京市朝阳区中国航空制造技术研究院(100024),E-mail:lwd524057@163.com;郭会明(1988—),男,高级工程师,硕士,主要从事航空发动机新材料应用研究,联系地址:四川省成都市新都区中国航发四川燃气涡轮研究院(610500),E-mail:guohm633@aecc.com

(本文责编:齐书涵)