引用格式：周少帅，舒小勇，常振东，等.$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$高熵稀土锆酸盐陶瓷材料设计与热物理性能[J].材料工程，2025，53(12)：288-296.
ZHOU Shaoshuai，SHU Xiaoyong，CHANG Zhendong，et al.Design and thermophysical properties of $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ high entropy rare earth zirconic acid ceramic materials[J].Journal of Materials Engineering，2025，53(12)：288-296.

$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$高熵稀土锆酸盐陶瓷材料设计与热物理性能

Design and thermophysical properties of $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ high entropy rare earth zirconic acid ceramic materials

周少帅[1,2]，舒小勇[1]，常振东[2*]，谢 敏[3]，牟仁德[2]，蔡 妍[2*]
（1 南昌航空大学 江西省航空材料表面技术工程中心，南昌 330063；
2 中国航发北京航空材料研究院，北京 100095；3 内蒙古科技大学 材料科学与工程学院，内蒙古 包头 014010）
ZHOU Shaoshuai[1,2]，SHU Xiaoyong[1]，CHANG Zhendong[2*]，XIE Min[3]，MU Rende[2]，CAI Yan[2*]
（1 Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Surface Technology of Aeronautical Materials，Nanchang Hangkong University，Nanchang 330063，China；2 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials，Beijing 100095，China；3 School of Materials Science and Engineering，Inner Mongolia University of Science and Technology，Baotou 014010，Inner Mongolia，China）

摘要：为提高发动机高温部件的服役温度，寻找替代YSZ的耐高温、高隔热热障涂层材料，基于多元稀土掺杂改性策略，结合稀土锆酸盐的物相结构形成规律、尺寸无序性以及导热理论设计高熵稀土锆酸盐陶瓷材料，采用固相合成法对稀土锆酸盐进行A位高熵化，制备$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$高熵陶瓷材料，对高熵陶瓷材料的微观形貌、组织成分、相稳定及热物理性能进行研究。结果表明：$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料具有缺陷萤石结构，陶瓷材料结构致密，无明显缺陷，且合成后的陶瓷材料构型熵显示其属于高熵体系；经过1400 ℃热处理后，$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料晶粒未出现明显长大，未析出单一氧化物相，具有良好的高温稳定性；在1000 ℃和1200 ℃时，$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料的热导率分别是1.781 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$和2.056 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，相较于常规稀土锆酸盐和YSZ材料，具有更低的热导率，是一种有潜力的超高温热障涂层材料。

关键词：高熵陶瓷；热障涂层材料；物相结构；热物理性能
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000157 **CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000157
中图分类号：TB32；TG146.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2025)12-0288-09

Abstract: To improve the service temperature of high-temperature components in engines and search for high-temperature resistant and high thermal insulation thermal barrier coating materials to replace YSZ, a high entropy rare earth zirconate ceramic material is designed based on a multi-element rare earth doping modification strategy, combined with the phase structure formation law, size disorder, and thermal conductivity theory of rare earth zirconate. The A-site high entropy of rare earth zirconate is synthesized using solid-phase synthesis method to prepare two high entropy ceramic materials $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$. The microstructure, phase stability, and thermal physical properties of high entropy ceramic materials are

studied. The results indicate that $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ ceramic material has a defect fluorite structure, a dense ceramic material structure, no obvious defects, and the synthesized ceramic material configuration entropy shows that it belongs to a high entropy system; after sintering at 1400 ℃, the $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ ceramic material shows no significant grain growth, no precipitation of single oxides phases, and exhibits good high-temperature stability; at 1000 ℃ and 1200 ℃, the thermal conductivity of $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ ceramic material is 1.781 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ and 2.056 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$, respectively. Compared with conventional rare earth zirconate and YSZ materials, it has lower thermal conductivity and is a promising material for ultra-high temperature thermal barrier coatings.

Key words: high entropy ceramic; thermal barrier coating material; phase structure; thermophysical property

在航空发动机高温部件上涂覆耐高温、高隔热的热障涂层可以提高高温部件的服役温度和发动机零部件的使用寿命[1-2]。目前，氧化钇部分稳定的氧化锆(质量分数6%～8%，6-8YSZ)常被用作航空发动机高温部件表层的热障涂层成分[3]，随着发动机推重比的提高，发动机内零部件的服役温度也在不断升高，常规的6-8YSZ涂层在1200 ℃下长期使用会发生相变，产生部分体积膨胀，导致涂层大面积开裂剥落[4-6]。因此，研发耐高温、高隔热的热障涂层材料以提高发动机高温部件的服役温度刻不容缓。

近年来，$A_2B_2O_7$型的稀土锆酸盐氧化物因其具有较低的热导率、良好的高温相稳定性、低烧结率、高阻氧率等优异性能已成为热障涂层的研究热点之一[7-9]。牟仁德等[10]采用固相合成法制备了Er、Ti共掺杂的$(Sm_{1-x}Er_x)_2(Zr_{0.7}Ti_{0.3})_2O_7$($x$=0，0.2，0.4)陶瓷材料，研究表明合成的陶瓷材料具有单一的烧绿石结构，且A、B位的共掺杂极大地降低材料的热导率，同时使得材料本身具有匹配YSZ的热膨胀系数。谢敏等[11]采用固相合成法制备了$(Sm_{1-x-y}Yb_xEr_y)_2Zr_2O_7$陶瓷材料，研究结果表明，陶瓷材料呈现出立方烧绿石结构，$(Sm_{1-x-y}Yb_xEr_y)_2Zr_2O_7$陶瓷材料相较于单一的锆酸盐材料热导率有明显的降低，最低的热导率为1.3 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，表现出良好的热物理性能。随着高熵氧化物[12-14]、高熵氮化物[15]、高熵碳化物[16]以及高熵硅化物[17]等高熵材料的研究制备，人们也在不断尝试制备高熵陶瓷材料。由于高熵材料的“四大效应”，即晶格畸变效应、迟滞扩散效应、高熵效应以及鸡尾酒效应[18]，高熵陶瓷材料在热物理性能、力学性能等方面表现出优异的性质。研究者从高熵氧化物的角度设计、制备并研究了许多高熵稀土锆酸盐陶瓷材料。Li等[19]以La_2O_3、Gd_2O_3、Sm_2O_3、Eu_2O_3、Nd_2O_3和Y_2O_3为原料，在6种稀土氧化物中选取5种，等摩尔比合成6种A位高度无序化烧绿石结构高熵稀土锆酸盐，这些单相烧绿石结构在1500 ℃热处理3 h以后的致密度在75%左右，热导率低于1.0 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。李政[20]以$La_2O_3$、$Nd_2O_3$、$Sm_2O_3$、$Er_2O_3$和$Y_2O_3$为原料，通过固相合成法成功合成出$(La_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Y_{0.2}Er_{0.2})_2Zr_2O_7$五元的$A$位替换的高熵稀土锆酸盐陶瓷材料，其研究结果表明，合成的陶瓷材料为烧绿石结构，400 ℃时热导率最低，为1.39 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$；1000 ℃时热导率为2.14 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，其热膨胀系数与YSZ相接近，与$La_2Zr_2O_7$材料相比，低温热导率有明显降低，热膨胀系数增加。

本工作基于高熵陶瓷的物相形成规律、热物理性能变化规律等，对高熵稀土锆酸盐材料A位替代元素进行选择设计，并通过理论计算和实验验证结合，研究高熵稀土锆酸盐材料的高温相稳定性以及热物理性能，以Gd_2O_3、Sm_2O_3、Eu_2O_3、Lu_2O_3和Dy_2O_3为原料，采用固相合成法对稀土锆酸盐进行A位高熵化，制备$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$高熵陶瓷材料，对高熵陶瓷材料的微观形貌、组织成分、高温相稳定性及热物理性能进行研究。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料及制备

采用高能球磨和高温固相反应法制备$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料。

(1)将纯度为99.99%的氧化物原料Gd_2O_3、Sm_2O_3、Eu_2O_3、Lu_2O_3、Dy_2O_3和ZrO_2置于马弗炉内800 ℃煅烧3 h，以除去原料中所吸附的水分。

(2)根据设计的化学计量比，采用电子精密天平精确称取各氧化物原料，装入聚氨酯球磨罐中，加入去离子水、适量分散剂和高纯氧化锆球研磨体(Φ10～30 mm)。将装好物料的聚氨酯球磨罐置于罐式球磨机上，以65 r/min的转速球磨12 h。将球磨后的浆料直接加入卧式纳米砂磨机中，再向浆料中补入适量去离子水和氧化锆珠研磨体(Φ0.3～0.4 mm)，以2700 r/min的转速高能球磨3 h。

(3)利用电动压片机将纳米粉体干压预成型，预成型压强为20 MPa，保压时间为60 s；再将预成型的

坯体于200 MPa经冷等静压机压制90 s，得到所需的陶瓷素坯。

(4)利用电动压片机将纳米粉体干压预成型，再将预成型的坯体冷等静压成型，得到所需的$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷样品。

1.2 实验方法

采用X射线衍射仪(XRD，D8ADVANCE-A25)分析$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料的物相组成，扫描步长为1 (°)/min，扫描范围为10°～90°，采用场发射扫描电镜(FESEM，Sigma500)及能谱仪(EDS，X-Max^{N}20)观察分析高熵陶瓷材料微观形貌及元素组成和分布。

采用高温箱式炉对高熵陶瓷材料进行1400 ℃热处理100 h，验证其高温相稳定性，每50 h取出部分样品，分别对室温，热处理50、100、150、200 h样品进行物相分析和微观形貌观察。

采用激光热导仪(LFA467HT)测试材料热扩散系数，测试温度点分别为室温、200、400、600、800、1000 ℃和1200 ℃，每个温度点分别测试三次并取平均值，气氛条件为真空，试样尺寸为Φ12.6 mm×2 mm，升温速率5 ℃/min。陶瓷材料的热导率k可根据式(1)计算：

$$k=C_p\cdot\gamma\cdot\rho \tag{1}$$

式中：C_p为热容；γ为热扩散系数；ρ为体积密度。但由于高熵陶瓷材料并非完全致密，其中存在气孔，所以热导率的计算值k还需要用完全致密高熵陶瓷材料热导率k_0进行修正，修正公式如式(2)所示[21]：

$$\frac{k}{k_0}=1-\frac{4}{3}\omega \tag{2}$$

式中：ω为孔隙率，可由式(3)得到：

$$\omega=1-\frac{\rho}{\rho_s} \tag{3}$$

式中：ρ_s为理论密度。

采用阿基米德法测量块体陶瓷材料的体积密度ρ。先对陶瓷样品进行多次超声波清洗后，放入烘箱干燥，去除样品表面杂质及内部水分。然后用精度为0.0001 g的电子精密天平对烘干后的样品进行称重，记为m_0，再将装有纯水的烧杯置于天平上，待天平示数稳定后去皮，再放入块体陶瓷材料，称量其在纯水中的湿重，记为m_1。最后通过式(4)计算陶瓷样品的体积密度ρ：

$$\rho=\frac{m_0}{m_0-m_1}\rho_0 \tag{4}$$

式中：ρ_0为水的密度。

陶瓷材料的理论密度根据XRD测试结果分析计算得到的晶胞参数、晶胞体积再结合晶胞质量等信息计算而得，样品理论密度ρ_s由式(5)计算：

$$\rho_s=\frac{m_s}{V_s}=\frac{M\cdot A}{N_A\cdot V_s} \tag{5}$$

式中：m_s为单个晶胞的质量；V_s为单个晶胞的体积；M为陶瓷材料的相对分子质量；U为每个晶胞含有的分子数($A_2B_2O_7$型的氧化物单个晶胞含8个分子)；N_A为阿伏伽德罗常数(取6.022×10^{23})。

$A_2B_2O_7$型的高熵氧化物陶瓷为面心立方结构，故而晶胞体积V_s可由式(6)计算：

$$V_s=a^3 \tag{6}$$

式中：a为样品的晶胞常数，由XRD测试分析结果计算获得。

2 结果与分析

2.1 稀土锆酸盐高熵陶瓷成分设计

对于$A_2B_2O_7$型的稀土锆酸盐，A位可选择+3价的稀土阳离子还有部分同族元素，B位一般是+4价的锆离子，也可引入等摩尔比的其他元素，图1为A、B位可选元素的汇总。在$A_2B_2O_7$型的稀土锆酸盐的高熵化设计中，陶瓷材料A、B位离子的半径比(r_A/r_B)是决定其相结构的关键，$A_2B_2O_7$型的稀土锆酸盐一般有烧绿石相和缺陷萤石相，部分尺寸无序性大的结构，会形成烧绿石-缺陷萤石双相结构。研究发现，缺陷萤石结构的高熵陶瓷隔热性能更好，元素离子半径相对偏小；烧绿石结构的高熵陶瓷的热膨胀系数更高，元素离子半径相对偏大；而形成烧绿石-缺陷萤石双相结构的高熵陶瓷的综合热物理性能更好，因此在选择A位元素时，要同时考虑离子半径大、离子半径小以及离子半径适中的稀土元素。另外，离子半径的差异会导致严重的晶格畸变效应。

在同系列的稀土锆酸盐中，$Sm_2Zr_2O_7$、$Eu_2Zr_2O_7$与$Gd_2Zr_2O_7$陶瓷材料具备更低的隔热性能和更高的热膨胀系数，但是，Sm、Eu与Gd在元素周期表上相邻，其离子半径差异很小，需要选择离子半径较大的La、Nd，或者离子半径较小的Dy、Lu等元素调控其相结构。因此，结合高熵陶瓷设计准则，设计高熵稀土锆酸盐陶瓷材料$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$，编号SD。

$A_2B_2O_7$型的稀土锆酸盐具有缺陷萤石和烧绿石两种晶体结构，其晶体结构与组成稀土锆酸盐材料的A、B位元素的离子半径比值(r_A/r_B)有关，当$1.46\leqslant r_A/r_B\leqslant1.78$时，陶瓷材料会形成烧绿石结构，当$r_A/r_B<1.46$时，陶瓷材料会形成缺陷型萤石结构[22]。表1是SD高熵陶瓷材料A位元素在八配位时的离子半径，

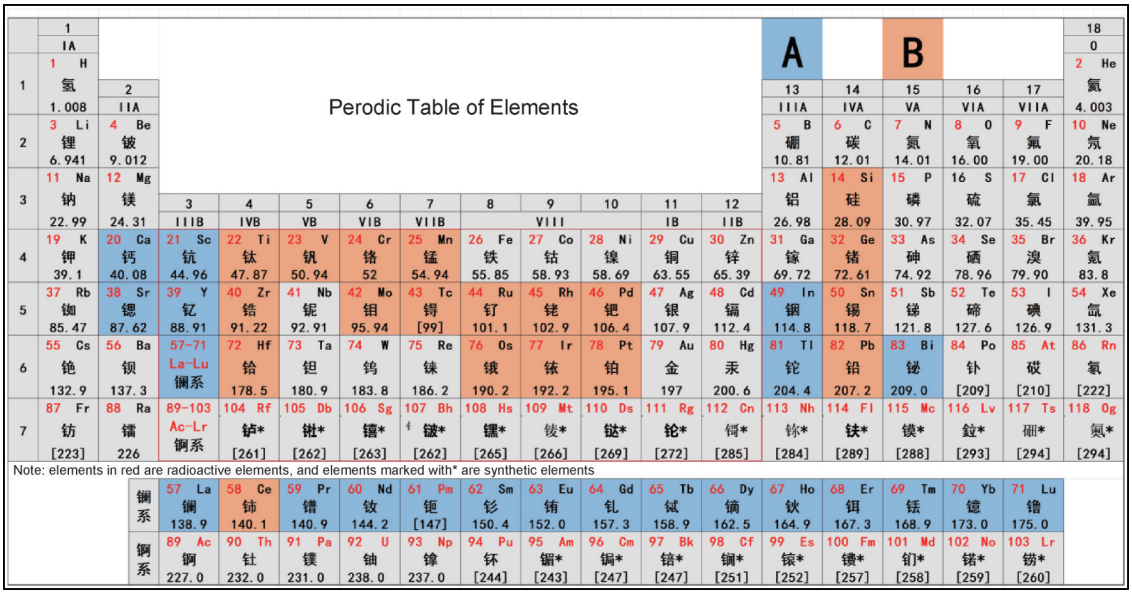


图1　A、B位元素可选元素汇总[22]

Fig.1　Summary of optional elements in positions A- and B-site[22]

表1　稀土锆酸盐A位八配位离子半径

Table 1　Rare earth zirconate A-site octa coordinated ion radius

Ion	Radius of eight coordinated ions/mm
Sm^{3+}	0.1079
Eu^{3+}	0.1066
Gd^{3+}	0.1053
Dy^{3+}	0.1027
Lu^{3+}	0.0977

六配位时Zr的离子半径为0.0720 nm，SD的r_A/r_B为1.445，小于1.46，属于萤石结构相高熵陶瓷。

离子半径比值r_A/r_B在绝大多数情况下能够准确判断$A_2B_2O_7$型的稀土锆酸盐的晶体结构，研究发现[23]，当$1.40\leqslant r_A/r_B\leqslant 1.50$时，$A_2B_2O_7$型的稀土锆酸盐的晶体结构还和尺寸无序性$\delta$有关，当$\delta<5\%$时，陶瓷材料更倾向于形成单相结构；反之，当$\delta>5\%$时，陶瓷材料则容易形成烧绿石-缺陷萤石双相结构，高熵稀土锆酸盐离子的尺寸无序性δ的计算公式如式(7)所示：

$$\delta=\sqrt{\delta_A^2+\delta_B^2} \tag{7}$$

式中：δ_A为A位原子的尺寸无序性；δ_B为B位原子的尺寸无序性。其中δ_A与δ_B计算公式相同，如式(8)所示：

$$\delta_X=\sqrt{\sum C_i\left(1-\frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \tag{8}$$

式中：δ_X为X位的原子尺寸无序性(X为A或B)；C_i为原子i在其位置的原子分数；r_i为原子i的离子半径，nm；$\bar{r}$为该位置原子的平均离子半径，nm。

通过式(7)，(8)计算SD的尺寸无序性δ，其结果如表2所示，$\delta_{SD}<5\%$，因此，结合尺寸无序性计算结果，SD更容易形成缺陷萤石结构。

表2　SD陶瓷材料A、B位离子半径比及尺寸无序性计算结果

Table 2　Calculation results of ion radius ratio and size disorder of A-site and B-site in SD ceramic materials

r_A/r_B	δ_{SD}/%
1.445	3.47

陶瓷材料热导率低、隔热性能好，制备成热障涂层陶瓷层后，能够为基体材料及黏结层隔绝的温度更高，是陶瓷材料设计必须考虑的性能之一。高熵陶瓷材料的热传导机制属于固体传导，一般包括晶格振动、辐射以及电子传热三种机制[24]。陶瓷材料属于绝缘材料，没有导电性，基本不存在电子传热，因此陶瓷材料的导热机制一般受辐射传热和晶格振动传热两种机制影响。辐射传热通过光子进行，因此也叫光子导热机制；晶格振动传热通过声子进行，也叫声子导热机制。

声子导热机制可由式(9)表示：

$$k_{p1}=\frac{1}{3}C_v v_m \tau \tag{9}$$

式中：C_v为材料的热容；v_m为声子的传播速度；τ为声子平均自由程。

根据杜隆-珀替定律，当温度远大于德拜温度时，固体的摩尔比热容遵循经典规律(即杜隆-珀替定律)，是一个与构成固体的物质无关的常量。因此，式(9)中热容C_v的值可视为常量，仅与材料自身有关；声子的传播速度大小取决于原子质量以及原子之间的结

合力;声子的平均自由程是声子经过两次碰撞所经过的距离,是决定材料热导率的关键因素,主要与原子质量差和离子半径差有关,可由式(10),(11)表示:

$$\frac{1}{\tau}=\frac{ca_v^3\omega^4}{4\pi v^3}\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 \tag{10}$$

$$\frac{1}{\tau}=\frac{2ca_v^3\omega^4}{\pi v^3}J^2\xi^2\left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 \tag{11}$$

式中:c为点缺陷的浓度;a_v为原子体积;ω为声子频率;v为横波速度;Δm为原子平均质量差;m为原子质量;J为常数;ξ为Gruneisen常数;Δr为平均离子半径差;r为平均离子半径。

光子导热机制可由式(12)表示:

$$k_{p2}=\frac{16}{3}\frac{\sigma n^2T^3}{a_s}=\frac{16}{3}\sigma n^2T^3\tau_r \tag{12}$$

式中:τ_r为光子平均自由程;σ为斯特潘-玻尔兹曼常数,取5.67×10^{-8} W/(m^2·K);a_s为材料吸收率;n为折射率;T为温度。

由上述可知,光子导热机制和声子导热机制共同决定了材料的导热性能。声子导热机制主要由声子的平均自由程决定,光子导热主要与温度有关,低温下陶瓷材料主要是以声子导热为主,光子导热较小;随着温度升高,光子导热增加,声子导热影响减小,因此大部分高熵陶瓷材料的热导率会呈现先降低后增加的现象。

在材料设计上,通过设计出原子质量与离子半径差异大的陶瓷材料,降低声子传播自由程,达到降低材料热导率的目的。原子质量差Δm和离子质量差Δr由式(13),(14)计算:

$$\Delta m=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}V_i(m_i-\sum_{i=1}^{n}V_im_i)^2} \tag{13}$$

$$\Delta r=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}V_i(r_i-\sum_{i=1}^{n}V_ir_i)^2} \tag{14}$$

式中:n为元素总数;V_i为i元素的原子分数;m_i为i原子的相对原子质量;r_i为i离子的离子半径。表3是SD所用元素离子半径与相对原子质量汇总。

表3 SD陶瓷材料所用元素离子半径及相对原子质量

Table 3 Ionic radius and relative atomic mass of elements used in SD ceramic materials

Ion	Ionic radius/nm	Relative atomic mass
Sm^{2+}	0.1079	150.36
Eu^{2+}	0.1066	151.964
Gd^{2+}	0.1053	157.25
Dy^{2+}	0.1027	162.500
Lu^{2+}	0.0977	174.967
Zr^{3+}	0.0720	91.224
O^{2-}	0.1380	15.9994

表4是SD以及部分单组元锆酸盐的平均原子质量差和平均离子半径差的计算结果,由上述可知,材料的热导率大小和其平均原子质量差、平均离子半径差负相关,计算结果越大,材料的热导率理论上会更小,按照计算结果看,平均原子质量差:$Gd_2Zr_2O_7$>SD>$Eu_2Zr_2O_7$>$Sm_2Zr_2O_7$>$La_2Zr_2O_7$;平均离子半径差:SD>$Gd_2Zr_2O_7$>$Eu_2Zr_2O_7$>$Sm_2Zr_2O_7$>$La_2Zr_2O_7$。

表4 平均原子质量及离子半径差计算结果

Table 4 Calculation results of average atomic mass and ion radius difference

Material	Mean atomic mass difference($\Delta m/m$)	Mean ion radius difference($\Delta r/r$)
SD	0.99837	0.2167
$Gd_2Zr_2O_7$	1.00714	0.2147
$Sm_2Zr_2O_7$	0.98297	0.2118
$Eu_2Zr_2O_7$	0.99267	0.2132
$La_2Zr_2O_7$	0.95683	0.2047

初步推测,材料的隔热性能:SD≈$Gd_2Zr_2O_7$>$Eu_2Zr_2O_7$>$Sm_2Zr_2O_7$>$La_2Zr_2O_7$,设计的陶瓷材料的原子质量差以及离子半径差相对较大,导致声子的平均自由程减小,声子导热机制减小,材料热导率下降,隔热性能增加,结合部分已经开展研究的单元素稀土锆酸盐材料的原子质量与离子半径差的计算结果来看,相较于传统单一陶瓷材料,SD陶瓷材料的隔热性能更佳,因此所设计的陶瓷材料在理论上拥有较好的隔热性能。

2.2 稀土锆酸盐高熵陶瓷物相结构分析

$A_2B_2O_7$型的稀土锆酸盐材料一般有两种晶体结构——缺陷萤石结构和烧绿石结构。单相的缺陷萤石结构的X射线衍射峰对应晶面一般为(111)、(200)、(220)、(311),单相的烧绿石结构的X射线衍射峰对应晶面一般为(222)、(400)、(440)、(622),并且烧绿石结构分别在28°、37°、45°、51°左右会出现少量的特征衍射峰(311)、(331)、(511)、(531),一般根据特征衍射峰的出现来判断材料物相是缺陷萤石结构还是烧绿石结构。一般根据特征衍射峰的出现来判断材料物相是缺陷萤石结构还是烧绿石结构。图2为固相合成法制备的$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$高熵陶瓷样品的XRD图谱,由图可以看出,SD陶瓷样品具有(111)、(200)、(220)、(311)的主衍射峰,其晶粒结构为缺陷萤石结构,且衍射峰之间没有重合的情况,为单相的缺陷萤石结构的陶瓷材料。

2.3 稀土锆酸盐高熵陶瓷的微观组织结构表征

图3是固相合成法制备的$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$高熵陶瓷样品的EDS元素分析结果,SD陶瓷材

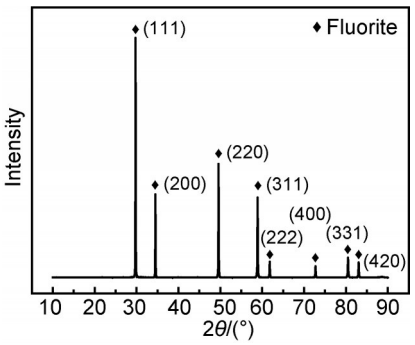


图2　$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$高熵陶瓷材料XRD图

Fig.2　XRD patterns of $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ high entropy ceramic material

料样品表面均匀致密，陶瓷材料晶粒呈现多边形，晶粒排布致密，晶界清晰，没有明显的裂纹和孔洞等缺陷，EDS面扫结果显示陶瓷材料所有元素成分分布均匀，无明显的元素偏析和团聚。结合样品XRD分析结果，进一步说明通过固相反应法制备的材料相结构稳定均匀。

利用EDS对SD陶瓷样品三个不同区域进行元素面扫描，获得的各种元素质量分数如表5所示。

表5　陶瓷材料不同区域EDS元素面扫结果（质量分数/%）

Table 5　EDS elemental surface scan results in different regions of ceramic materials (mass fraction/%)

Region	Sm	Eu	Gd	Dy	Lu	Zr	O
SD1	7.21	6.99	7.20	6.85	7.24	47.01	17.49
SD2	6.24	6.52	6.22	6.04	6.28	44.91	23.79
SD3	6.81	6.43	6.39	6.17	5.95	44.46	23.80

材料体系的构型熵计算公式为：

$$\Delta S_{mix}=-R\sum_{i=1}^{n}C_i\ln C_i \tag{15}$$

式中：ΔS_{mix}为材料构型熵；R为气体摩尔常数；n为阳离子种类数；C_i为第i个原子的原子分数。

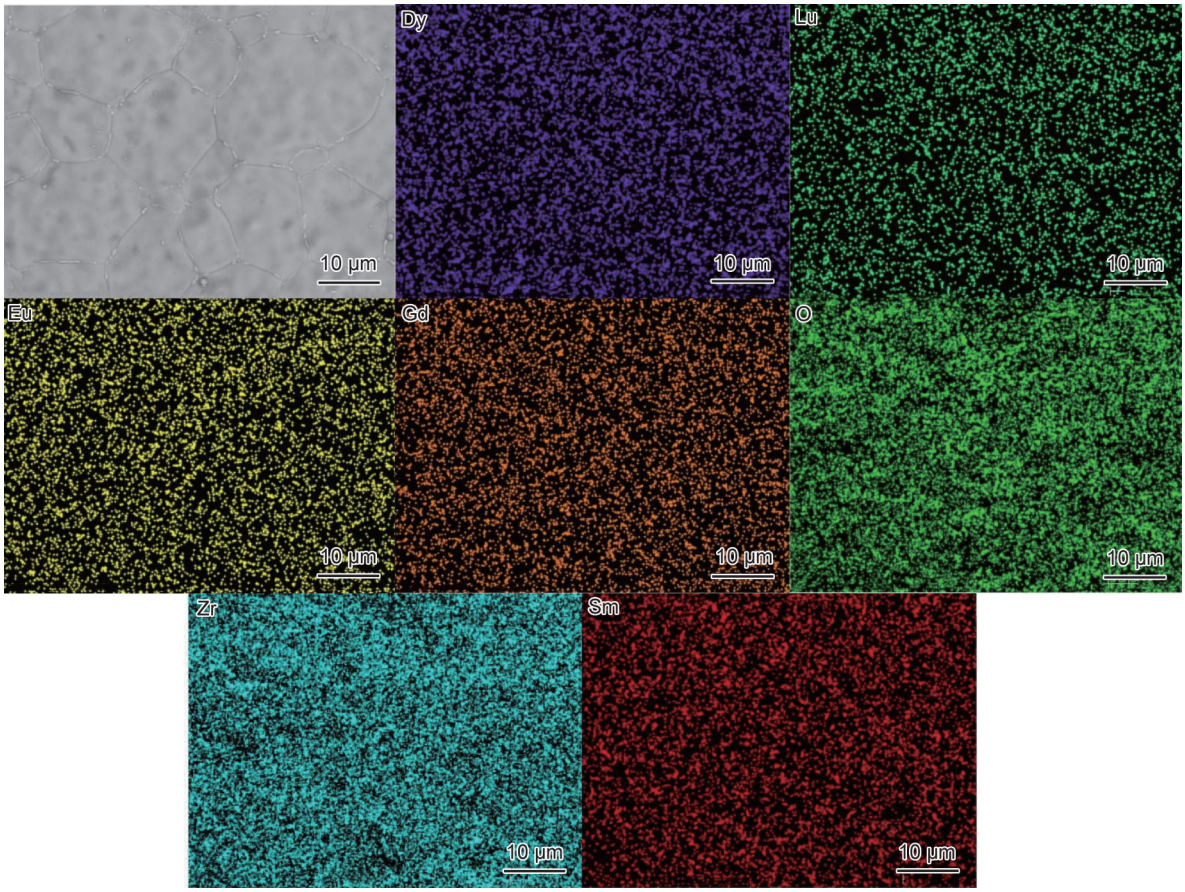


图3　$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料EDS图

Fig.3　EDS diagrams of $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ ceramic material

根据材料体系的构型熵公式以及EDS元素面扫描得到的各元素的质量分数计算不同区域的材料体系构型熵，其结果如表6所示。当材料体系的构型熵$\Delta S_{min}\geqslant 1.60R$时，属于高熵体系，根据计算结果显示，SD材料不同区域的构型熵计算结果均超过$1.60R$，因此，通过固相反应法制备的陶瓷材料SD为高熵稀土锆酸盐陶瓷材料。

2.4　稀土锆酸盐高熵陶瓷高温相稳定性评价

图4为SD高熵陶瓷材料经过1400 ℃高温热处理后，每50 h取一个样品进行XRD分析的结果图。由图

表 6 不同区域 EDS 元素构型熵计算结果

Table 6 Calculation results of EDS element configuration entropy in different regions

Region	Configuration entropy
SD1	1.605*R*
SD2	1.606*R*
SD3	1.609*R*

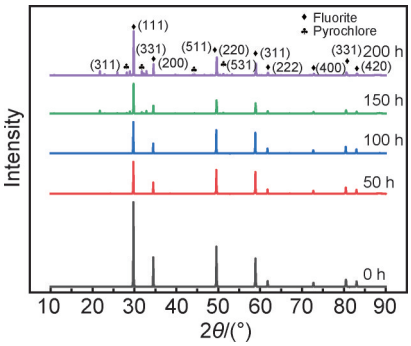


图 4 $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵陶瓷材料 1400 ℃热处理后 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ high entropy ceramic material sintered at 1400 ℃

4 结果可以看出，$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵陶瓷经 1400 ℃分别热处理 50、100 h 后，其物相结构未发生转变，但随着加热时间达到 150 h 后，由于 $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵陶瓷材料的 r_A/r_B 为 1.44，临近 1.46 的临界值，故而随着加热时间的增加，会有少量陶瓷材料出现缺陷萤石结构向烧绿石结构的转变，导致 XRD 结果中检测出少量的烧绿石结构的特征峰，但是未发现 La_2O_3、Sm_2O_3、Gd_2O_3 等稀土氧化物和单斜相 ZrO_2(m-ZrO_2)的析出，并且缺陷萤石结构向烧绿石结构的转变并不会引起显著的体积变化，对热障涂层的寿命影响不大。

图 5 是 $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵陶瓷材料经 1400 ℃分别热处理 25、50、75 h 和 100 h 后表面微观组织形貌，由图可以看出，SD 高熵陶瓷材料晶粒经过 1400 ℃热处理后，晶粒并未出现明显的长大。仔细观察可以发现其中有部分大晶粒转变成较小的晶粒，进一步说明在 1400 ℃的热处理过程中，$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵陶瓷材料出现缺陷萤石结构向烧绿石结构的转变。另外，SD 材料样品热处理不同时间的微观组织形貌可以观察到孔洞，是因为制备过程中陶瓷样品并未进行高温热处理去除材料内部的少量杂质，因此在热处理过后，会出现孔洞，后续固相合成法工艺的最后一步可以增加一道短时间的高温热处理流程，来减少这个现象的出现。

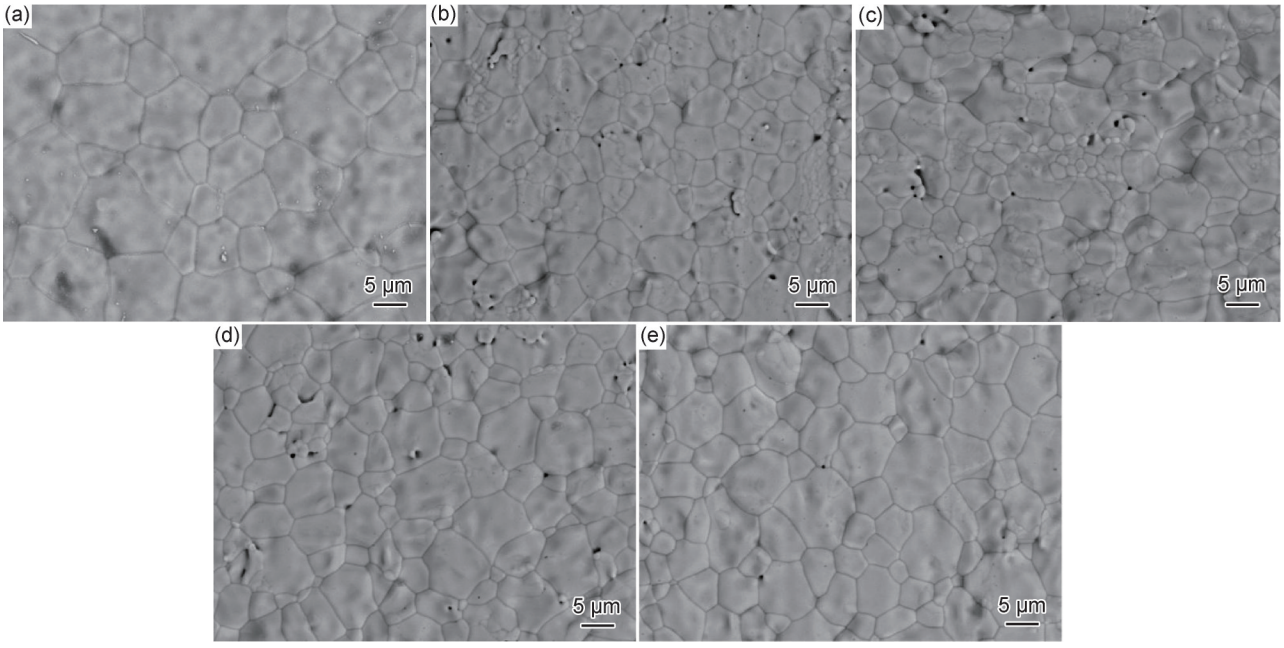


图 5 $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ 陶瓷材料 1400 ℃热处理后 SEM 微观形貌图

(a)原始；(b)50 h；(c)100 h；(d)150 h；(e)200 h

Fig.5 SEM microstructure images of $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ material sintered at 1400 ℃ after heat treatment

(a)original; (b)50 h; (c)100 h; (d)150 h; (e)200 h

2.5 稀土锆酸盐高熵陶瓷热扩散系数和热导率分析

表 7 是通过 XRD 以及阿基米德法测量分析出的 SD 材料的晶胞参数、体积密度以及理论密度等材料参数，图 6 所示是实验测量出的 $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ 陶瓷材料热扩散系数和比热容数据图，图 7 是根据式(1)～(3)，计算出的 $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}$

$Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料在室温～1200 ℃下的热导率结果，如图6(a)所示，陶瓷材料热扩散系数随温度上升而下降，如图6(b)所示，陶瓷材料比热容随温度上升而升高。室温至600 ℃过程中，由于声子导热占热传递的主导地位，故而材料热扩散系数会有快速的下降，比热容则会快速增加，随着温度不断的升高，材料声子散射的影响相对减弱，受热辐射效应影响较为明显，热扩散系数下降速率放缓，直观地体现在热导率的变化上。如图7所示，在温度低于600 ℃时，陶瓷材料热导率随温度上升而下降，600～1000 ℃时，随温度上升而上升，超过1000 ℃后出现大幅度上升。

表7　SD陶瓷材料晶胞参数、体积密度和理论密度

Table 7　Unit cell parameters, bulk density, and theoretical density of SD ceramic materials

Lattice parameter/nm	Unit cell volume/nm^3	Relative atomic mass	Measured density/($g\cdot cm^{-3}$)	Theoretical density/($g\cdot cm^{-3}$)	Porosity/%
1.0581	1.18462	814.08	6.72	6.87	2.18

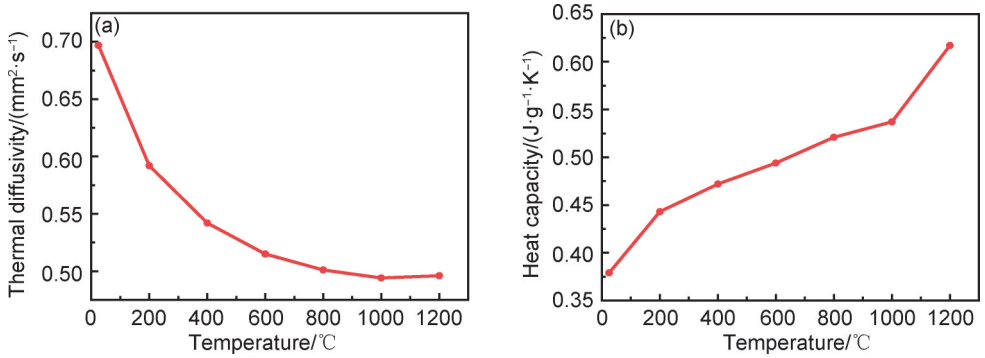


图6　$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料热扩散系数(a)和热容图(b)

Fig.6　Thermal diffusivity(a) and heat capacity(b) diagrams of $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ ceramic materials

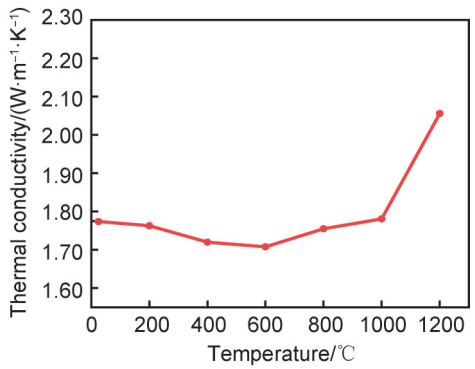


图7　$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料热导率图

Fig.7　Thermal conductivity diagrams of $(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ ceramic materials

高熵化后的稀土锆酸盐热导率低于传统的$Gd_2Zr_2O_7$、$La_2Zr_2O_7$以及7YSZ陶瓷材料的热导率，以常温下陶瓷材料热导率为例，$Gd_2Zr_2O_7$、$Sm_2Zr_2O_7$、$La_2Zr_2O_7$-7YSZ材料热导率分别是2.04、2.08、2.13、2.2 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$[22]，而在常温下，$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料的热导率是1.77 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。高熵化的稀土锆酸盐相当于在原有锆酸盐的基础上进行了*A*位的多组分等摩尔比的掺杂，$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$材料可视为在$Gd_2Zr_2O_7$或$Sm_2Zr_2O_7$的基础上，原有的*A*位离子被$Lu^{3+}$、$Eu^{3+}$、$La^{3+}$、$Dy^{3+}$等离子替换，这一替换显著提升了*A*位处的构型熵、尺寸无序度和质量无序度等，引起了强烈的声子散射和晶格畸变。*A*位处的离子半径也存在差异，相对离子半径较小的元素在空位上能够进行非简谐振动，从而导致rattling散射的发生。因此，相较于单一组分的$Gd_2Zr_2O_7$、$Sm_2Zr_2O_7$、$La_2Zr_2O_7$陶瓷材料，高熵化后的$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料的热导率会有相对明显的降低，其室温～1000 ℃的热导率低于1.781 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，但由于1000 ℃后声子导热减弱明显，光子导热的增强效果要大于声子导热，陶瓷材料的热导率会出现明显增加，1200 ℃时热导率增加至2.056 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，这是大部分高熵陶瓷普遍存在的现象。从隔热性能方面衡量，$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$高熵陶瓷的隔热性能较好，是一种具有应用潜力的新型热障涂层材料。

3　结论

(1)基于高熵材料“四大效应”、$A_2B_2O_7$型稀土锆酸盐的物相结构形成规律、尺寸无序性以及导热理论设计出一种高隔热的缺陷萤石结构的高熵稀土锆酸盐陶瓷材料$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$。

(2)通过固相反应法，成功合成了具有缺陷萤石结构的$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料，陶瓷材料结构致密，无明显缺陷，且合成后的陶瓷材料其

构型熵计算结果显示其属于高熵陶瓷材料。经过1400 ℃、100 h热处理后，$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料的晶粒未出现明显长大，未析出单一氧化物相，具有良好的高温稳定性。

(3) 室温～1000 ℃下，$(Sm_{0.2}Gd_{0.2}Eu_{0.2}Lu_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$陶瓷材料的热导率在1.708～1.781 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$之间，在1200 ℃时的热导率为2.056 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，相较于常规稀土锆酸盐和YSZ材料，具有更低的热导率，且与陶瓷材料热导率的理论设计一致。

参考文献

[1] CLARKE D R, PHILLPOT S R. Thermal barrier coating materials[J]. Materials Today, 2005, 8(6): 22-29.

[2] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. Science, 2002, 296(5566): 280-284.

[3] BELMONTE M. Advanced ceramic materials for high temperature applications[J]. Advanced Engineering Materials, 2006, 8(8): 693-703.

[4] GUO L, GUO H B, GONG S K, et al. Improvement on the phase stability, mechanical properties and thermal insulation of Y_2O_3-stabilized ZrO_2 by Gd_2O_3 and Yb_2O_3 co-doping[J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 9009-9015.

[5] 刘洲庠，于金鑫，李强. 热障涂层陶瓷层/TGO界面开裂行为的有限元模拟[J]. 表面技术，2017，46(7)：70-76.
LIU Z X, YU J X, LI Q. Finite element simulation of ceramic layer/TGO interfacial crack on thermal barrier coating[J]. Surface Technology, 2017, 46(7): 70-76.

[6] ZHAO M, PAN W, WAN C L, et al. Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: a review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(1): 1-13.

[7] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, SUBBA R G V. Oxide pyrochlores: a review[J]. Progress in Solid State Chemistry, 1983, 15(2): 55-143.

[8] PENG Z J, WANG Y H, WANG S Q, et al. Improvement strategy on thermophysical properties of $A_2B_2O_7$-type rare earth zirconates for thermal barrier coatings applications: a review[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2024, 31(5): 1147-1165.

[9] VASSEN R, CAO X, TIETZ F, et al. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(8): 2023-2028.

[10] 牟仁德，谢敏，张永和，等. $(Sm_{1-x}Er_x)_2(Zr_{0.7}Ti_{0.3})_2O_7$陶瓷材料的热物理性能研究[J]. 中国稀土学报，2024，42(3)：515-521.
MU R D, XIE M, ZHANG Y H, et al. Thermophysical properties of $(Sm_{1-x}Er_x)_2(Zr_{0.7}Ti_{0.3})_2O_7$ ceramics[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2024, 42(3): 515-521.

[11] 谢敏，崔越，张凯，等. Yb^{3+}、Er^{3+}共掺杂$Sm_2Zr_2O_7$陶瓷导热性能研究[J]. 航空制造技术，2023，66(增刊1)：61-66.
XIE M, CUI Y, ZHANG K, et al. Analysis of thermal conductivity behavior of Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped $Sm_2Zr_2O_7$ ceramics[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(Suppl 1): 61-66.

[12] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.

[13] 王杰. TiZrHf基高熵氧化物的制备及性能研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2022.
WANG J. Preparation and properties of TiZrHf-based high entropy oxides[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.

[14] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8485.

[15] ZHANG X Y, LIU Y, PELENOVICH V, et al. Self-assembled high-entropy nitride multilayer coating[J]. Rare Metals, 2024, 43(6): 2876-2883.

[16] 蔡飞燕，倪德伟，董绍明. 高熵碳化物超高温陶瓷的研究进展[J]. 无机材料学报，2024，39(6)：591-608.
CAI F Y, NI D W, DONG S M. Research progress of high-entropy carbide ultra-high temperature ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2024, 39(6): 591-608.

[17] WEN T, LIU H, YE B. et al. High-entropy alumino-silicides: a novel class of high-entropy ceramics[J]. Science China Materials, 2020, 63(2): 300-306.

[18] ZHOU Y B, SHEN X W, WANG M F, et al. The understanding, rational design, and application of high-entropy alloys as excellent electrocatalysts: a review[J]. Science China Materials, 2023, 66(7): 2527-2544.

[19] 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.

[20] 李政. $(La_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Y_{0.2}Er0._2)_2Zr2O7$高熵陶瓷结构及热物理性能研究[J]. 辽宁化工，2023，52(1)：1-4.
LI Z. Thermophysical properties of $(La_{0.2}Sm_{0.2}Nd_{0.2}Y_{0.2}Er_{0.2})_2Zr_2O_7$ high-entropy ceramics[J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 52(1): 1-4.

[21] WU J, WEI X, PADTURE N P, et al. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications[J].ChemInform, 2003, 34(10): 200310007.

[22] 张永和. 稀土锆酸盐高熵陶瓷设计与导热机制研究[D]. 包头：内蒙古科技大学，2023.
ZHANG Y H. Design and thermal conductivity mechanisms of rare-earth zirconate high-entropy ceramics[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2023.

[23] 周林. $A_2B_2O_7$型高熵氧化物陶瓷的制备及性能研究[D]. 上海：东华大学，2022.
ZHOU L. Preparation and properties of $A_2B_2O_7$ high-entropy oxide ceramics[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.

[24] NISHINO H, YAMAMURA H, ARAI T, et al. Effect of cation radius ratio and unit cell free volume on oxide-ion conductivity in oxide systems with pyrochlore-type composition[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004, 112(1310): 541-546.

基金项目：国家科技重大专项项目(J2019-Ⅶ-0010-0150)；中国航发北京航空材料研究院院基金(KJ42250521)

收稿日期：2025-03-25；**录用日期**：2025-05-28

通讯作者：常振东(1988—)，男，高级工程师，硕士，研究方向为热障涂层材料研究与工艺开发，联系地址：北京81信箱5分箱(100095)，E-mail：changzhendong2007@126.com；蔡妍(1979—)，女，研究员，博士，研究方向为金属涂层腐蚀与防护，联系地址：北京81信箱5分箱(100095)，E-mail：caiyan_07@163.com

(本文责编：齐书涵)