

高熵铁弹性稀土钽酸盐热障涂层材料: $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Sm_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})TaO_4$ 汪 俊¹, 种晓宇¹, 冯 晶¹, 张 敏², 杨 渊², 李东坡², 赵子樊¹

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 云南铜业股份有限公司西南铜业分公司, 昆明 650000)

摘 要: 热障涂层的作用在于为先进航空发动机热端部件提供热防护, 保障其在高温环境中安全服役。低热导率和高断裂韧性一直是新型热障涂层材料选择的关键性能指标。本工作通过固相反应合成了一种性能优异的高熵稀土钽酸盐陶瓷 $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Sm_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})TaO_4$ ($(5RE_{0.2})TaO_4$)。结果表明: $(5RE_{0.2})TaO_4$ 具有较低的热导率 ($1.68 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ @ $900^\circ C$) 和较高的热膨胀系数 ($10.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ @ $1200^\circ C$)。此外, 由于独特的铁弹增韧效应, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 具有较高的断裂韧性 ($2.6 MPa \cdot m^{1/2}$) 和较低的脆性指数 ($2.1 \mu m^{-1/2}$)。鉴于高熵稀土钽酸盐陶瓷优异的综合性能, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 在热障涂层材料领域具有良好的应用前景。

关键词: 稀土钽酸盐陶瓷; 高熵陶瓷; 热障涂层; 铁弹增韧效应

中图分类号: TG174.45; TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1481-08

网络出版时间: 2022-05-30

High-Entropy Ferroelastic Rare-earth Tantalate Thermal Barrier Coating
Material: $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Sm_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})TaO_4$ WANG Jun¹, CHONG Xiaoyun¹, FENG Jing¹, ZHANG Min², YANG Yuan², LI Dongpo², ZHAO Zifan¹

(1. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Copper Company Limited, Southwest Copper Branch, Kunming 650000, China)

Abstract: The function of thermal barrier coating is to protect the hot components of advanced aero-engines from hot corrosion and ensures the hot components service in high-temperature environment safely. In general, a low thermal conductivity and a high fracture toughness are the key performance indexes for the selection of novel thermal barrier coating materials. In this work, a high-entropy rare-earth tantalate ceramic of $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Sm_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})TaO_4$ (*i.e.* $(5RE_{0.2})TaO_4$) with the superior properties was synthesized *via* solid-state reaction. The results indicate that $(5RE_{0.2})TaO_4$ exhibits a low thermal conductivity (*i.e.*, $1.68 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ @ $900^\circ C$) and a high thermal expansion coefficient (*i.e.*, $10.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ @ $1200^\circ C$). $(5RE_{0.2})TaO_4$ shows a high fracture toughness (*i.e.*, $2.6 MPa \cdot m^{1/2}$) and a low brittleness index (*i.e.*, $2.1 \mu m^{-1/2}$) because of the unique ferroelastic toughening effect. In addition, $(5RE_{0.2})TaO_4$ also has a promising application prospect as one of thermal barrier coating materials.

Keywords: rare earth tantalate ceramics; high entropy ceramics; thermal barrier coating; ferroelastic toughening effect

热障涂层的主要作用是为航空发动机及燃气轮机高温结构部件提供热屏蔽层, 以提高其耐受温度和服役寿命^[1]。氧化钇稳定氧化锆(YSZ)是目前研究最多、应用最广的一类热障涂层材料, 其主要的优势在于^[2-4]: 1) 具有较高的熔点 (约为 $2700^\circ C$); 2) 较高的热膨胀系数 ($11.0 \times 10^{-6} K^{-1}$); 3) 在不超过 $1170^\circ C$ 时具有较好的相稳定性^[2-4]; 4) 在中低温下

具有相变增韧效应, 使其具有优异的力学性能^[5]。然而, YSZ 也存在一些缺点: 1) 高温相稳定性差^[6-7], 在高于 $1200^\circ C$ 时, 7~8YSZ 的相结构会从四方相转变为立方相, 同时伴随着 3%~5% 的体积膨胀^[8], 导致陶瓷层和粘结层之间的应力增大。在冷却过程中, 四方相又会向单斜相转变, 并伴随体积的变化, 造成涂层开裂失效。因此, 急需寻找一种新型热障涂

收稿日期: 2022-01-13。 修订日期: 2022-02-17。

基金项目: 国家自然科学基金(91960103, 51762028)。

第一作者: 汪 俊(1989—), 男, 博士研究生。

通信作者: 赵子樊(1993—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2022-01-13. Revised date: 2022-02-17.

First author: WANG Jun (1989—), male, Doctor candidate.

E-mail: 1666579023@qq.com

Correspondent author: ZHAO Zifan (1993—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: 710729435@qq.com

层材料以代替 YSZ。目前, 铁弹性稀土钽酸盐 RETaO_4 陶瓷材料已成为热障涂层研究的重点材料, 由于其具有高熔点、低热导率、高热膨胀系数、良好的热学性能和力学性能, 被认为是最具潜力的新一代热障涂层材料^[9–12]。Wang 等^[9, 13–14]发现 RETaO_4 的热导率($1.4\sim 1.9\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$)低于当前使用的热障涂层材料 $7\sim 8\text{YSZ}$ ^[15–16], 且热导率随温度的升高逐渐降低。然而, 为了进一步提高热障涂层的热绝缘性, 稀土钽酸盐陶瓷 RETaO_4 的热导率仍需进一步降低, 综合性能仍有待进一步提高。

近年来, “高熵”已成为材料研究领域的一个热门方向, 即通过引入较高的构型熵来开发具有优良性能的新材料^[17–20]。基于高熵材料的 4 种核心效应^[19, 21–23]: 即 1) 热力学的高熵效应; 2) 结构的晶格畸变效应; 3) 动力学的迟滞扩散效应; 4) 性能的“鸡尾酒”效应, 高熵陶瓷材料具有较高的熔点、硬度、高温断裂韧性和较低的热导率等优点, 使得单元陶瓷材料的综合性能得到进一步优化^[24–26]。如 Ren 等^[27]合成了 $(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ 陶瓷, 在水蒸气环境中具有优异的相稳定性和耐腐蚀性, 可作为一种新型的环境障涂层(EBCs)材料。Gild 等^[28]发现 YSZ 的晶格畸变效应与 $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.25})\text{O}_{2-\delta}$ 萤石型高熵陶瓷相似, 其热导率远低于传统的 TBCs 材料(YSZ)。Zhao 等^[29]报道了一种钽酸盐 $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 高熵陶瓷, 其具有较低的热导率($0.76\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。Li 等^[30]发现高熵烧绿石 $(\text{SRE}_{1/5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 具有较高的抗烧结性、优异的热稳定性和较低的热导率($<1\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $300\sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$)。Wang 等^[31]报道了一种 $(\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})\text{TaO}_4$ 高熵陶瓷, 其具有铁弹增韧效应, 表现出较高的断裂韧性($3.05\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)和较低的脆性指数($1.34\text{ }\mu\text{m}^{-1/2}$), 但热导率仍然偏高($1.76\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$, 未扣除光子热导率), Ce 是变价元素(+3 和+4), 影响 $(\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})\text{TaO}_4$ 的高温稳定性, 同时, 其具有较高的弹性模量($66\sim 189\text{ GPa}$), 较高的弹性模量导致涂层应变容限较低。

鉴于高熵固溶对陶瓷性能的良好效应, 本研究在镧系稀土元素中选取离子半径相差较大且高温时不会发生化合价变化的稀土元素(Y、Dy、Sm、Yb 和 Er), 利用高熵固溶对 RETaO_4 陶瓷的综合性能进行优化, 采用高温固相反应法合成一种新型的高熵稀土钽酸盐 $(\text{Y}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{TaO}_4$, 并研究了其相结构、铁弹性增韧机理、热学性能

和力学性能。结果表明: 通过高熵固溶, 稀土钽酸盐的热导率得到进一步降低, 综合性能得到进一步优化, 在高温热障涂层领域具有巨大的应用潜力。

1 实验

1.1 样品制备

通过固相法合成 $(\text{SRE}_{0.2})\text{TaO}_4$ 陶瓷, 主要原料有高纯度氧化物粉末(Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 , Ta_2O_5 , 纯度 $> 99.99\%$, 粒径 $2\sim 30\text{ }\mu\text{m}$, 阿拉丁试剂(上海)有限公司)。首先, 为了去除氧化物中残留的水分和有机杂质, 氧化物粉末需要在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 6 h, 然后按比例称取原料, 以无水乙醇为介质, 以 300 r/min 的速率研磨 10 h, 得到成分均匀的混合粉。将混合后的粉末在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 10 h, 然后在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧结 10 h。随后, 将预烧结的粉末通过 200 目筛(筛孔尺寸为 $74\text{ }\mu\text{m}$), 利用压片机, 在 10 MPa 压力下保压 2 min 压制直径为 20 mm 、厚度为 2 mm 的圆片。最后, 将圆片置于高温箱式炉中, 在 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 10 h 后制得样品。

1.2 样品表征

用 MiniFlex-600 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV , 管电流 30 mA 。用 JSM-7001F 型扫描电子显微镜观察样品表面形貌并。用 Buehler-Omnimet MHT 型显微硬度计测试样品的 Vickers 硬度和断裂韧性。用 NanoBlitz 型纳米压痕测试仪中的 3D 方法测试样品硬度和弹性模量, 及连续刚度法(CSM)测试样品的蠕变性能, 以验证铁弹性转变。

用 Neumann-Kopp 定律计算比热容(C_p)^[32]。用 Archimedes 排水法测定样品密度(ρ)。用 LFA 457 型激光导热仪测量样品热扩散系数(α)。热导率(k)由热扩散系数(α)、比热容(C_p)和密度(ρ)计算得出, 计算公式如下:

$$k' = \alpha C_p \rho \quad (1)$$

样品中的气孔会影响热导率测试, 所以材料的实际热导率需要修正, 修正公式如下:

$$k_0 = k' / (1 - 4 / 3\varphi) \quad (2)$$

其中: k_0 为热导率的修正值; φ 为样品的孔隙率($\varphi = 1 - \rho / \rho_0$)。用 Rietveld 法对样品晶体结构进行精修得到理论密度 ρ_0)。用德国耐驰公司 TMA 402 F3 型热机械分析仪测量热膨胀率(dL/L_0)和热膨胀系数(TECs), 测量范围为室温到 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为

5 °C/min, 其原理是: 通过精密位移传感器监控温度变化过程中样品的热膨胀量, 并根据膨胀量计算不同温度下的热膨胀系数(α), 公式为:

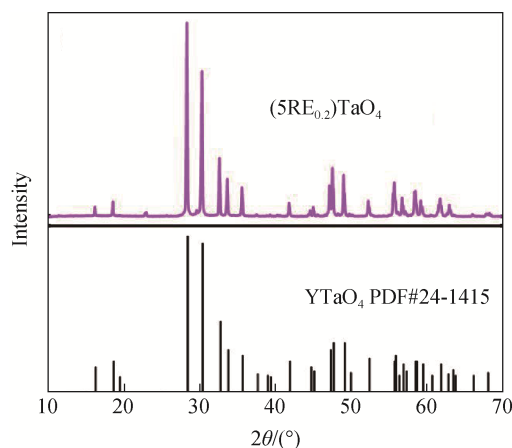
$$\alpha = \frac{\frac{dL}{L_0}(T_1) - \frac{dL}{L_0}(T_{ref})}{T_1 - T_{ref}} \quad (3)$$

其中: T_1 为测试温度; T_{ref} 为参考温度, 参考温度通常设置为室温。

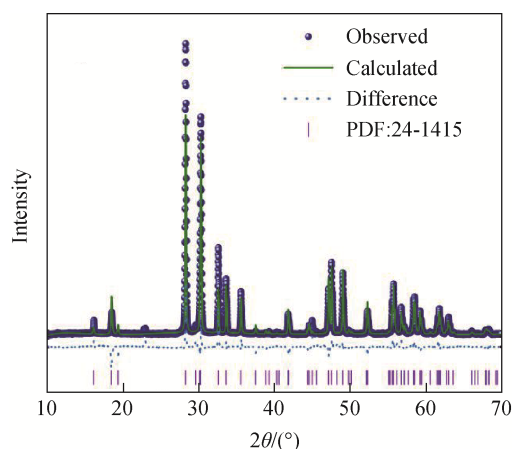
2 结果与讨论

2.1 相稳定性和结构表征

图 1 为 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的 XRD($2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ$)谱及其精修结果。由图 1a 可见, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的衍射峰与单斜相 $YTaO_4$ 标准卡片(PDF 24-1415)相对应, 具有 $I2(5)$ 的空间群结构, 表明通过固相反应法成功获得了组分均匀的单相高熵固溶陶瓷。图 1b 为利用 GSAS-II 软件对 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的 XRD 精修结果, R_{wp} 小于 15%, 拟合因子($GOF = 5.89$)较小, 表明精修



(a) XRD results of $(5RE_{0.2})TaO_4$ and ICDD PDF card of $YTaO_4$



(b) XRD retfield refinement results of $(5RE_{0.2})TaO_4$ ceramics

图 1 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的 XRD 谱和 XRD 精修谱

Fig. 1 XRD and retfield refinement results of $(5RE_{0.2})TaO_4$

后的结果具有较高的精度, 精修后的晶胞参数为 $a=5.337635 \text{ \AA}$ 、 $b=10.951014 \text{ \AA}$ 、 $c=5.054321 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=95.55^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 。

2.2 铁弹增韧机制

图 2 为压痕法测试 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的显微硬度和断裂韧性的裂纹扩展图及其 SEM 照片。由图 2a 可知, 径向裂纹长度为 $26.6 \mu\text{m}$ 和 $24.1 \mu\text{m}$, 样品显微硬度的平均值为 5.5 GPa , 断裂韧性可以用以下公式计算^[33]:

$$\Gamma = 2\zeta^2 F \frac{d^2}{c^3} \quad (4)$$

其中: ζ 为压头的几何常数(0.016); $2d$ 和 $2c$ 分别为裂纹的对角线长度。通过式(4)计算发现, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 断裂韧性的平均值为 $2.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 高于 YSZ ($2.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)^[34], 但低于 $(Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})TaO_4$ ($3.05 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)^[31]。由于采用压痕法测试单组元稀土钽酸盐断裂韧性时, 整个区域出现塌陷, 无法测量沿压痕对角线处的裂纹, 采用高熵化后, 可以观察到沿压痕对角线处有明显的裂纹。此外, 为了获得 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的抗损伤能力, 通过式(5)计算其脆性指数:

$$M = \frac{H_V}{F} \quad (5)$$

$(5RE_{0.2})TaO_4$ 的脆性指数为 $2.1 \mu\text{m}^{-1/2}$, 低于 YSZ 的脆性指数($7 \mu\text{m}^{-1/2}$)^[34], 高于 $(Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})TaO_4$ 的脆性指数($1.34 \mu\text{m}^{-1/2}$)^[31]。较低的脆性指数表明: 涂层具有较高的损伤容限, 即 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 比 YSZ 具有更好的抗损伤能力。

由图 2b 可见, 径向裂纹是从压痕对角线处扩展而来的, 传统单相结构陶瓷材料中径向裂纹在压痕角处呈直线扩展路径^[35], 然而由于铁弹畴的存在, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 中径向裂纹呈锯齿形扩展路径(如图 2b 所示), 有效地减缓了裂纹的扩展速率。图 2c 为 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的 SEM 照片, 图 2d 为图 2c 的放大图。从图 2c~图 2d 中可观察到 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 陶瓷的铁弹畴结构, 即样品表面呈现出周期性的条纹状铁弹畴结构, 当涂层受外部机械力时, 可有效缓冲应力以保护涂层。

图 3 为通过纳米压痕仪的连续刚度法(CSM)得到的载荷、弹性模量和硬度随深度的变化关系曲线。图 3a 为纳米压痕测试 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的蠕变曲线。可以通过加载和卸载阶段的机械功分析铁弹增韧机制: 在加载阶段, W_t 为压痕的总机械功(加载曲线下面积), F_{max} 为最大载荷, h_f 为压头完全卸载

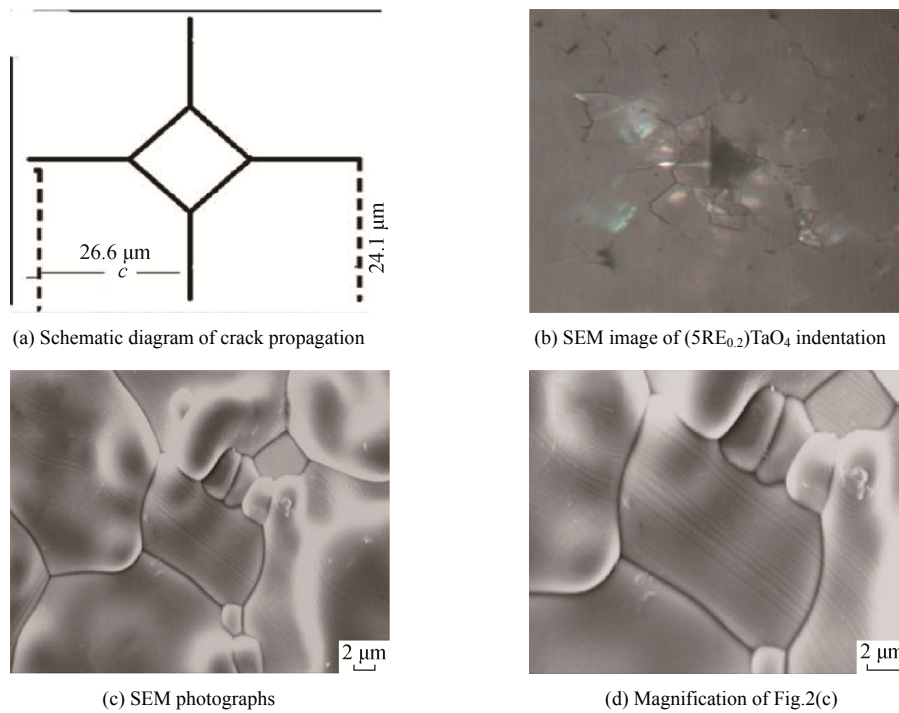


图 2 压痕法测试 $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$ 显微硬度和断裂韧性的裂纹扩展示意图及其 SEM 照片

Fig. 2 Schematic diagram of crack propagation of Vickers hardness and fracture toughness of $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$ by indentation method, and the SEM photographs

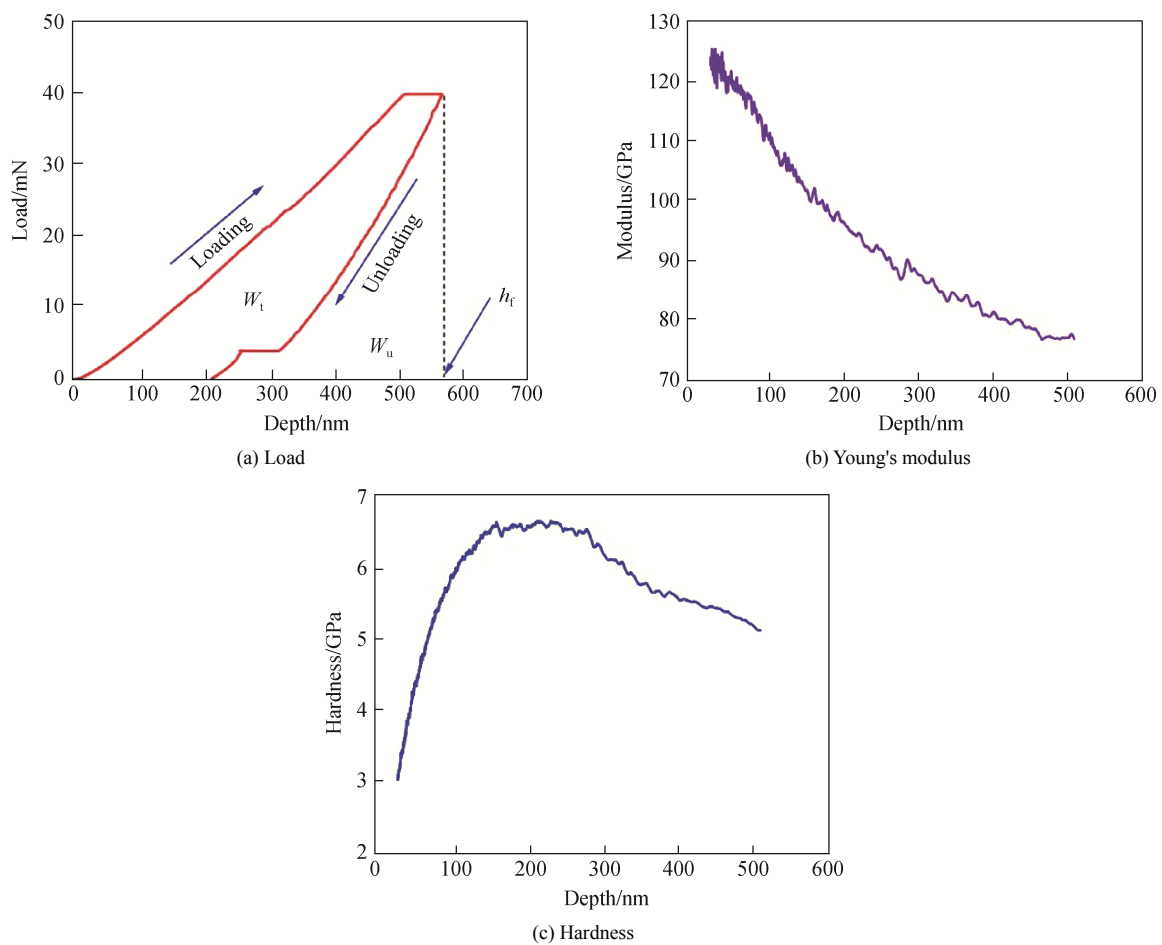


图 3 $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$ 的载荷, 弹性模量和硬度随深度的变化关系曲线

Fig. 3 Loading, Young's modulus and hardness versus depth for $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$

后的深度;在卸载阶段, W_u 为卸载过程中恢复的功(卸载曲线下面积),代表材料在压缩应力下的弹性回弹能力,因此 W_u 可以用来表征 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 陶瓷的回弹性能。 $W_r = W_t - W_u$, 作为不可逆功,可以用来表征塑性变形, W_r 与 W_t 的比值(W_r/W_t)是 E_{eff} 函数^[34], 比值越低,陶瓷的回弹性能越好。 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的 W_r/W_t 为 0.33, 低于 Wu 等^[36]报道 $YTaO_4$ 的比值($W_r/W_t = 0.45$), 表明 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 陶瓷的铁弹性比 $YTaO_4$ 陶瓷好。图 3b 和图 3c 中杨氏模量(125~75 GPa)和硬度(6.5~3 GPa)随着深度的增加而减小,这可能是陶瓷中存在孔洞导致弹性模量和硬度值的减小。

2.3 力学性能

图 4 为用 NanoBlitz 型纳米压痕测试仪中的 3D 方法测试样品硬度和弹性模量谱。图 4a 为压痕图($150\mu m \times 150\mu m$), 压痕点数为 900 个。图 4b 为硬度

的三维分布图, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的平均硬度值为 7.0 GPa, 略低于 $YSZ(10\text{ GPa})$ ^[37-38]和 $Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})TaO_4(8\text{ GPa})$ ^[31]的硬度。通过比较图 3c 和图 4b 可知, 通过连续刚度法和 NanoBlitz 3D 所测试的硬度值相近。通过纳米压痕测试的硬度值(7.0 GPa)比显微硬度计测试的显微硬度值(5.5 GPa)大, 这是由于纳米压痕的压头比显微硬度计的压头小, 当显微硬度计的压头压入陶瓷内部时, 与陶瓷的接触面积较大, 遇到孔洞的几率增加, 若压头接触的位置有孔洞, 则会导致所测显微硬度值偏小。图 4c 为弹性模量的三维分布图, 弹性模量平均值为 80 GPa, 远低于 $YSZ(210\text{--}250\text{ GPa})$ ^[39-40]和 $(Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})TaO_4(66\text{--}189\text{ GPa})$ ^[31]的弹性模量, 较低的弹性模量表明涂层有较高的应变容忍性, 有效缓解由热冲击, 热膨胀失配, 热循环等原因引起的应力。

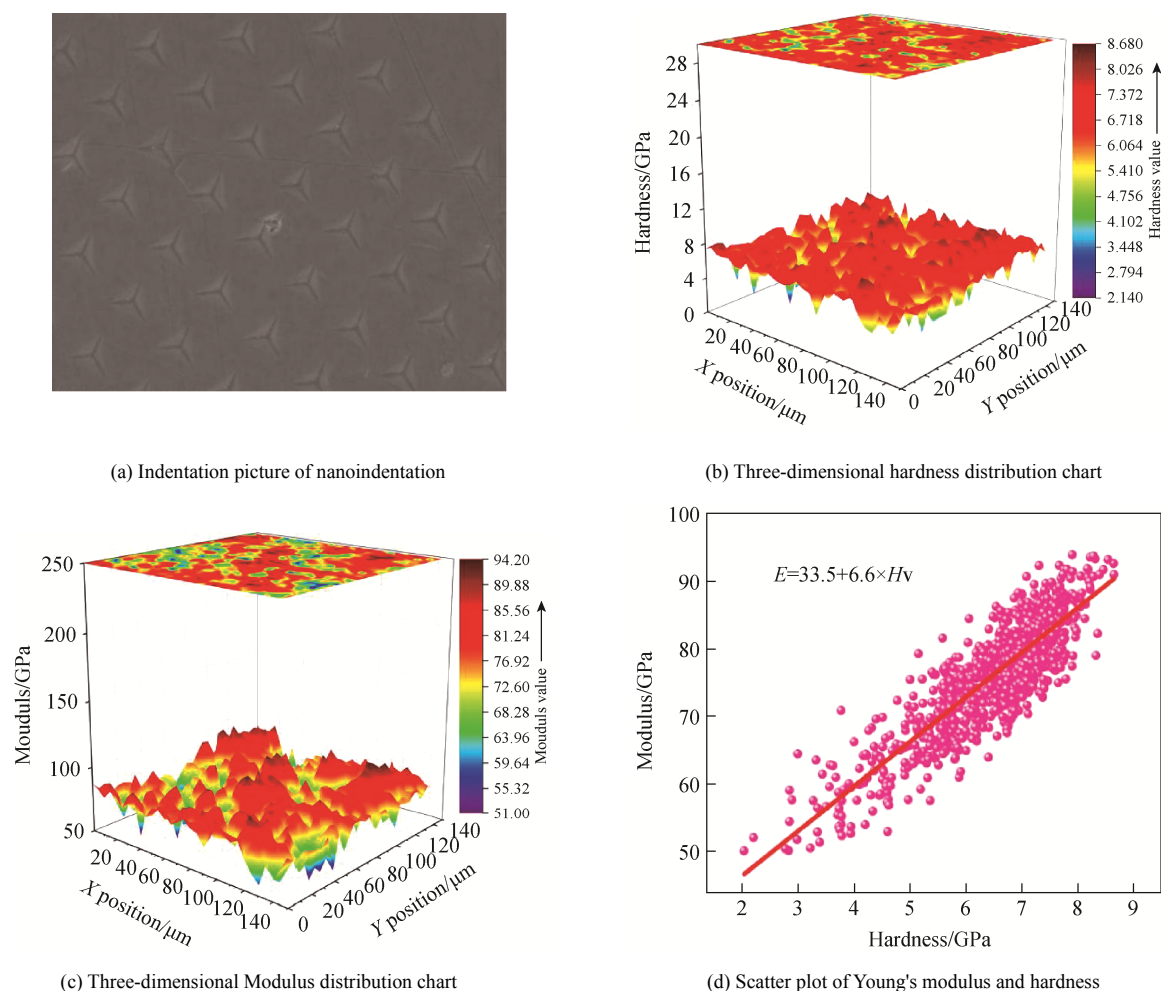


图 4 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的弹性模量和硬度

Fig. 4 Young's modulus and hardness of $(5RE_{0.2})TaO_4$ ceramics

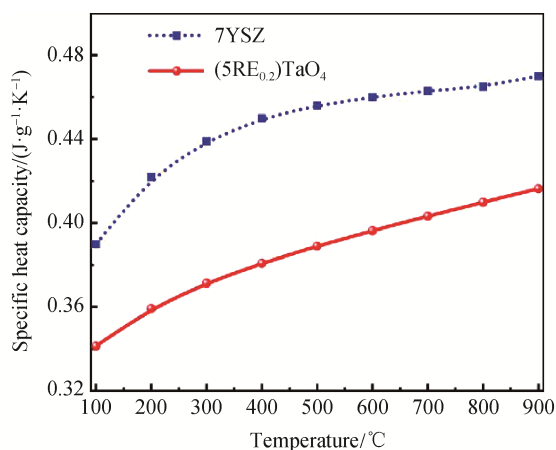
对于氧化物陶瓷材料, 弹性模量反映了材料化学键的结合强度, 而化学键的结合强度对 $(5RE_{0.2})$

TaO_4 陶瓷的硬度有重要影响。较强的化学键强度可以在相同的应力下有效抵抗塑性变形。通过比较图

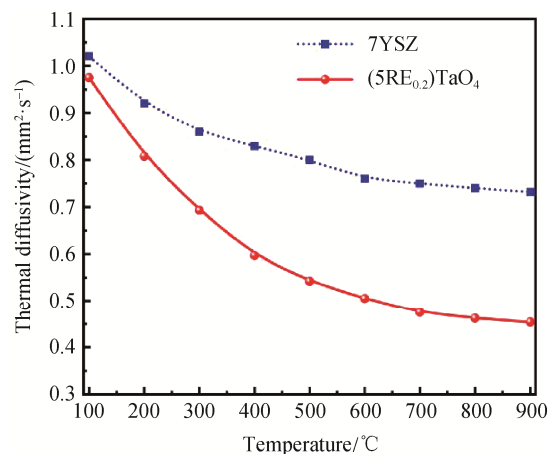
3b 和图 4c 可知, 通过连续刚度法和 NanoBlitz 3D 所测试的弹性模量相近。图 4d 为 $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$ 陶瓷弹性模量和硬度的散点图。通过拟合可知, 弹性模量与硬度呈明显的正相关关系, 弹性模量与硬度的关系可表示为: $E = 33.5 + 6.6 \times H_v$ 。

2.4 热学性能

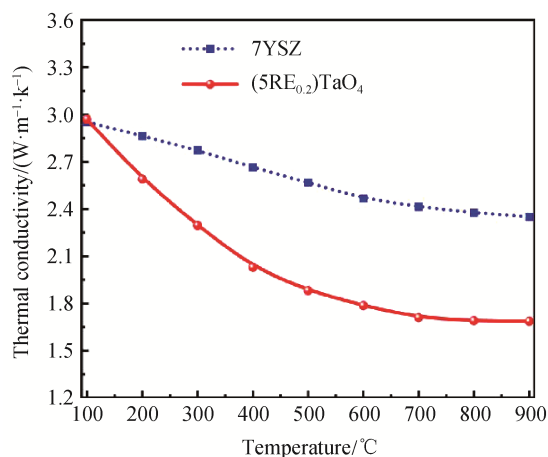
图 5 为 $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$ 的热学性能谱。图 5a 为 $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$ 和 7YSZ 的热容随温度的变化曲线, 从 5 图可知, $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$ 的热容随温度的升高缓慢上升, 当温度上升到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 热容值趋向于稳



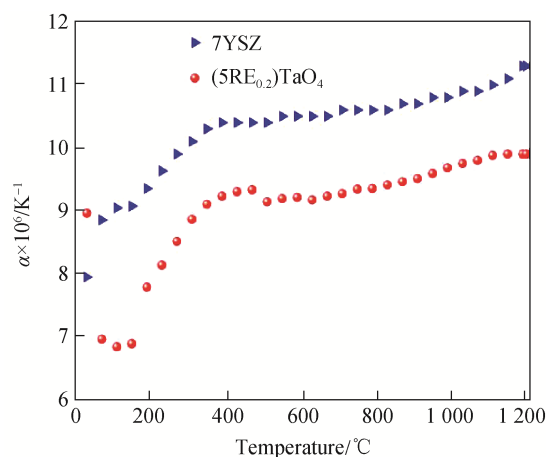
(a) Heat capacity



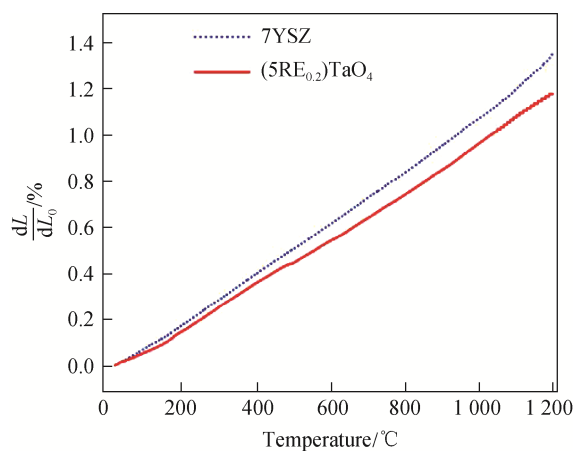
(b) Thermal diffusivity



(c) Thermal conductivity



(d) Thermal expansion coefficients



(e) Thermal expansion rate

图 5 $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$ 陶瓷的热学性能

Fig. 5 Thermal properties of $(5\text{RE}_{0.2})\text{TaO}_4$ ceramics

定, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 热容低于 $7YSZ^{[41]}$ 。根据 Debye 理论^[42], 当温度低于 Debye 特征温度时, 热容与温度的三次方成比例; 当温度高于 Debye 特征温度, 热容会缓慢升高并趋于一个稳定值。

图 5b 为 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 和 $7YSZ$ 的热扩散系数随温度的变化曲线, 由图 5b 可见, 在整个温度范围内, 2 种材料的热扩散系数随温度升高而逐渐降低, 但 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的热扩散系数始终低于 YSZ 。图 5c 为 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 和 $7YSZ$ 的热导率随温度的变化曲线。由图 5c 可知, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 和 $7YSZ$ 的热导率均随着温度的升高而逐渐减小。这是因为介电材料的热传导主要依靠声子的运动来传播。当温度升高时, 声子的平均自由程减小, 声子热导率也随之减小。同时在整个温度范围内, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的热导率均低于 YSZ , 且随着温度的升高, 2 种材料的热导率差值逐渐增大, 表明在高温下, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的隔热性能要明显优于 YSZ 。当温度升高至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的热导率为 $1.68\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 仅为 YSZ 的 70%。此外, 与 Wang 等^[9, 13-14]报道单一组元的稀土钽酸盐 $RETaO_4$ ($1.9\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$) 相比, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的热导率也有一定程度降低, 其原因在于高熵固溶效应引起的晶格畸变和晶格缺陷, 如孔隙和氧空位等阻碍声子的传播, 降低声子平均自由程, 有助于降低 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 陶瓷的热导率。与 Wang 等^[31]报道的 $(Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})TaO_4$ ($1.76\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$, 未扣除光子热导率) 的热导率相比, $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Sm_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})TaO_4$ 有较低的热导率, 这是因为不同的掺杂元素引入的晶格缺陷和晶格畸变有差异。与 Peng 等^[30]报道的 $(La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})_2Zr_2O_7$ 热导率 ($0.76\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 相比, $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Sm_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})TaO_4$ 热导率偏高, 这是晶格体系不同和不同稀土元素引起的晶格畸变和晶格缺陷有差异导致的结果。

基体与涂层之间热膨胀系数 (TECs) 的匹配度也是选择热障涂层材料的重要因素之一。目前, 最常用的 TBCs 是 YSZ 和 $RE_2Zr_2O_7$, 其 α 为 $11\sim 12$ 和 $9.0\times 10^{-6}\sim 11\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ($1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$), 低于金属基体的热膨胀系数 ($13\sim 16\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$)^[43-44]。在服役过程中, 由于基体与涂层之间的热膨胀系数不匹配, 使界面处的热应力增大, 最终导致涂层发生开裂失效。图 5d 为 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 陶瓷和 YSZ 陶瓷的热膨胀速率 (dL/dL_0) 曲线, 由图 5d 可见曲线的斜率是恒定的, 表明随着温度的升高, 在此温度区间内没有发生相变。图 5e 为 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 陶瓷的热膨胀系数 TECs 随温度的变化曲线, 由图 5e 可见其随着温

度的升高而逐渐增加, 在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大值 ($10.0\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), 其数值介于 YSZ 和 $RE_2Zr_2O_7$ 的热膨胀系数值之间。Wu 等^[45]报道 $YbTaO_4$ 在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数为 $8.3\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, Chen 等^[12]报道 $DyTaO_4$ 、 $SmTaO_4$ 、 $YTaO_4$ 和 $ErTaO_4$ 的热膨胀系数分别为 $9.9\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 、 $10.1\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 、 $10.2\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 和 $10.7\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 与单组元稀土钽酸盐的热膨胀系数相比, $(5RE_{0.2})TaO_4$ 的热膨胀系数比 $YbTaO_4$ 和 $DyTaO_4$ 低, 略低于 $SmTaO_4$ 、 $YTaO_4$ 和 $ErTaO_4$, 这说明通过高熵固溶效应后, 热膨胀系数得到升高, 但由于稀土钽酸盐 $RETaO_4$ 为单斜相结构, 其晶体结构比较简单, 通过高熵化效应导致晶格畸变和引入的晶格缺陷有限, 导致热膨胀系数升高效果不明显。 $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Sm_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})TaO_4$ 的热膨胀系数略低于 Wang 等^[31]报道 $(Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})TaO_4$ ($10.3\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) 的热膨胀系数, 这是因为不同的掺杂元素引入的晶格缺陷和晶格畸变有差异。

3 结论

1) 采用固相反应法合成了单斜相的高熵稀土钽酸盐陶瓷 $(Y_{0.2}Dy_{0.2}Sm_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})TaO_4$ [$(5RE_{0.2})TaO_4$]。

2) 通过 SEM 照片中的铁弹畴结构和纳米压痕连续刚度中载荷与加载深度的蠕变曲线可知 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 陶瓷具有优异的铁弹增韧效应。

3) $(5RE_{0.2})TaO_4$ 具有较低的弹性模量 (80 GPa)、较高的断裂韧性 ($2.6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 和较低的脆性指数 ($2.1\text{ }\mu\text{m}^{-1/2}$)。同时 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 陶瓷的热导率 ($1.68\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ @ $900\text{ }^\circ\text{C}$) 比 YSZ 的更低, 并且在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其热膨胀系数高达 $10.0\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 。

高熵稀土钽酸盐 $(5RE_{0.2})TaO_4$ 具有优异的综合性能, 使其有望成为新型热障陶瓷涂层材料。

参考文献:

- [1] TURCER L R, PADTURE N P. Towards multifunctional thermal environmental barrier coatings (TEBCs) based on rare-earth pyrosilicate solid-solution ceramics[J]. Scripta Mater, 2018, 154: 111-117.
- [2] 陈涛. 纳米 8YSZ 热障涂层的热震寿命及 CMAS 腐蚀研究[D]. 武汉理工大学, 2016.
CHEN T. Investigation of thermal shocking life and CMAS corrosion of nano 8YSZ thermal barrier coatings (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2016.
- [3] YANG G, CHEN Z, LI C, et al. Microstructural and mechanical property evolutions of plasma-sprayed YSZ coating during high-temperature exposure: Comparison study between 8YSZ and 20YSZ[J]. J Therm Spray Technol, 2013, 22(8): 1294-1302.
- [4] 朱正权, 黄永章, 李兴彦, 等. 氧化钨基热障涂层陶瓷材料的研究进展[J]. 金属功能材料, 2011, 18(2): 79-82.

- ZHU Zhengquan, HUANG Yongzhang, LI Xingyan, et al. *Metallic Funct Mater*, 2011, 18(2): 79–82.
- [5] 陈守刚, 尹衍升, 周春华, 等. 氧化锆相变稳定机制的研究进展及应用[J]. *硅酸盐通报*, 2004, 23(3): 73.
CHEN Shougang, YIN Yansheng, ZHOU Chunhua, et al. *Bull Chin Ceram Society*, 2004, 23(3): 73.
 - [6] ILAVSKY J, WALLACE J, STALICK J K. Thermal spray yttria-stabilized zirconia phase changes during annealing[J]. *J Therm Spray Technol*, 2001, 10(3): 497–501.
 - [7] ZHOU F, WANG Y, CUI Z, et al. Thermal cycling behavior of nanostructured 8YSZ, SZ/8YSZ and 8CSZ/8YSZ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(5): 4102–4111.
 - [8] 曹学强. 热障涂层新材料和新结构[M]. 科学出版社, 2016.
 - [9] WANG J, CHONG X, ZHOU R, et al. Microstructure and thermal properties of RE-TaO₄ (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials[J]. *Scripta Mater*, 2017, 126: 24–28.
 - [10] WU P, ZHOU Y, WU F, et al. Theoretical and experimental investigations of mechanical properties for polymorphous Y-TaO₄ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(12): 7656–7664.
 - [11] FENG J, SHIAN S, XIAO B, et al. First-principles calculations of the high-temperature phase transformation in yttrium tantalate[J]. *Phys Rev B*, 2014, 90(9): 094102.
 - [12] CHEN L, HU M, WU P, et al. Thermal expansion performance and intrinsic lattice thermal conductivity of ferroelastic RE-TaO₄ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(8): 4809–4821.
 - [13] WANG J, ZHOU Y, CHONG X, et al. Microstructure and thermal properties of a promising thermal barrier coating: Y-TaO₄[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(12): 13876–13881.
 - [14] ZHOU Y, GAN M, YU W, et al. First-principles study of thermophysical properties of polymorphous Y-TaO₄ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(12): 6467–6480.
 - [15] FENG J, REN X, WANG X, et al. Thermal conductivity of ytterbia-stabilized zirconia[J]. *Scripta Mater*, 2012, 66(1): 41–44.
 - [16] ZHAO M, REN X, YANG J, et al. Thermo-mechanical properties of ThO₂-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ for thermal barrier coatings[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(1): 501–508.
 - [17] HONG W C, CHEN F, SHEN Q, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O high-entropy ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(4): 2228–2237.
 - [18] NING S, WEN T, YE B, et al. Low temperature molten salt synthesis of high entropy carbide nanopowders[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(3): 2244–2251.
 - [19] JIN T, SANG X, UNOCIC R R, et al. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(23): 707512.
 - [20] JIANG S, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides[J]. *Scripta Mater*, 2018, 142: 116–120.
 - [21] YE B, WEN T, NGUYEN M C, et al. First-principles study, fabrication and characterization of (Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C high-entropy ceramics[J]. *Acta Mater*, 2019, 170: 15–23.
 - [22] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299–303.
 - [23] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Mater Sci and Eng A*, 2004, 375: 213–218.
 - [24] YE H J W, LIN S J. Breakthrough applications of high-entropy materials[J]. *J Mater Res*, 2018, 33(19): 3129–3137.
 - [25] GLASSCOTT M W, PENDERGAST A D, GOINES S, et al. Electrosynthesis of high-entropy metallic glass nanoparticles for designer, multi-functional electrocatalysis[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 2650.
 - [26] ZHANG W W, WEI Z Y, ZHANG L Y, et al. Low-thermal-conductivity thermal barrier coatings with a multi-scale pore design and sintering resistance following thermal exposure[J]. *Rare Met*, 2020, 39(4): 352–367.
 - [27] REN X, TIAN Z, ZHANG J, et al. Equiatomic quaternary (Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})₂SiO₅ silicate: A perspective multifunctional thermal and environmental barrier coating material[J]. *Scripta Mater*, 2019, 168: 47–50.
 - [28] GILD J, SAMIEE M, BRAUN J L, et al. High-entropy fluorite oxides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(10): 3578–3584.
 - [29] ZHAO Z Z, XIANG H M, DAI F Z, et al. (La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})₂ZrO₇: A novel high-entropy ceramic with low thermal conductivity and sluggish grain growth rate[J]. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(11): 2647–2651.
 - [30] LI F, ZHOU L, LIU J X, et al. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials[J]. *J Adv Ceram*, 2019, 8(4): 576–582.
 - [31] WANG J, WU F, ZOU R, et al. High-entropy ferroelastic rare-earth tantalite ceramic: (Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}) TaO₄[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(11): 5873–5882.
 - [32] LEITNER J, CHUCHVALEK P, SEDMIDUBSKY D, et al. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides[J]. *Thermochim Acta*, 2002, 395(1/2): 27–46.
 - [33] EVANS A G, CHARLES E A. Fracture toughness determinations by indentation[J]. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59(7–8): 371–372.
 - [34] KIBSEY M, ROMUALDEZ J, HUANG X, et al. Mechanical properties of titania-doped yttria stabilized zirconia (TiYSZ) for use as thermal barrier coating (TBC)[J]. *J Eng Gas Turb Power*, 2011, 133(12): 122101.
 - [35] YE B, WEN T, NGUYEN M C, et al. First-principles study, fabrication and characterization of (Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})C high-entropy ceramics[J]. *Acta Mater*, 2019, 170: 15–23.
 - [36] WU P, HU M, CHEN L, et al. Investigation on microstructures and thermos-physical properties of ferroelastic (Y_{1-x}Dy_x)TaO₄ ceramics[J]. *Mater*, 2018, 4: 478–486.
 - [37] MACAULEY C A, FERNANDEZ A N, LEVI C G. Phase equilibria in the ZrO₂–YO_{1.5}–TaO_{2.5} system at 1 500 °C[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37: 4888–4901.
 - [38] WU P, CHONG X Y, FENG J. Effect of Al³⁺ doping on mechanical and thermal properties of Dy-TaO₄ as promising thermal barrier coating application[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(5): 1818–1823.
 - [39] JANG B K, MATSUBARA H. Hardness and Young's modulus of nanoporous EB–PVD YSZ coatings by nanoindentation[J]. *J Alloy Compound*, 2005, 402(1–2): 237–241.
 - [40] GADAG S, SUBBARAYAN G, BARKER W. Thermo-elastic properties of dense YSZ and porous Ni–ZrO₂ monolithic and isotropic materials[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(4): 1221–1232.
 - [41] ZHANG Y L, GUO L, YANG Y P, et al. Influence of Gd₂O₃ and Yb₂O₃ co-doping on phase stability, thermo-physical properties and sintering of 8YSZ[J]. *Chin J Aero*, 2012, 25(6): 6.
 - [42] 关振泽, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. 清华大学出版社, 2011.
 - [43] SCHLICHTING K W, PADTURE N P, KLEMENS P G. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia[J]. *J Mater Sci*, 2001, 36(12): 3003–3010.
 - [44] LEHMANN H, PITZER D, PRACHT G, et al. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of lanthanum rare-earth-element zirconates system[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 86(8): 1338–1344.
 - [45] WU P, CHONG X, WU F, ET AL. Investigation of the thermophysical properties of (Y_{1-x}Yb_x) TaO₄ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(8): 3111–3121.