

引用格式: 孙之芃, 任雨桐, 廖贵秀, 等. 热/环境障涂层用稀土铪酸盐的制备与性能研究现状[J]. 航空材料学报, 2024, 44(4): 16-27.

SUN Zhipeng, REN Yutong, LIAO Guixiu, et al. Research status on preparation and properties of RE hafnates for thermal/environmental barrier coatings [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(4): 16-27.

热/环境障涂层用稀土铪酸盐的制备与性能研究现状

孙之芃, 任雨桐, 廖贵秀, 何 灵, 潘 玲, 周 伟,
肖 鹏, 李 杨*

(中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083)

摘要: 归纳总结稀土铪酸盐材料的种类、制备方法、热学性能、力学性能以及抗低熔点氧化物熔盐腐蚀(CMAS)和高温水蒸气腐蚀的研究进展。现有研究表明, 稀土铪酸盐具有低热导率、优异的高温相稳定性以及较好的抗CMAS 腐蚀性能等特点, 在 T/EBC 涂层领域展现了较好的应用前景。但为了克服单一稀土铪酸盐在抗水蒸气腐蚀和 CMAS 方面的局限, 未来仍需针对多稀土组元/高熵化的稀土铪酸盐开展系统研究, 进一步明晰组元引起的晶格畸变对材料理化性能的影响机制, 探索耐热、抗水蒸气腐蚀和抗 CMAS 等功能一体化的铪酸盐热-力-化多性能耦合调控方法及对应的材料制备工艺。

关键词: 稀土铪酸盐; 热/环境障涂层; 力学性能; 热学性能; 抗腐蚀性

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000214

中图分类号: V254.2; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2024)04-0016-12

Research status on preparation and properties of RE hafnates for thermal/environmental barrier coatings

SUN Zhipeng, REN Yutong, LIAO Guixiu, HE Ling, PAN Ling, ZHOU Wei,
XIAO Peng, LI Yang*

(Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The types, preparation methods, thermal and mechanical properties of rare earth hafnate materials and their corrosion behaviors exposed to low melting point silicate(CMAS) and high temperature water vapor are summarized. The previous investigations indicate that the rare earth hafnates have the characteristics of low thermal conductivity, excellent high-temperature phase stability and good resistance to CMAS corrosion, which shows a favorable application prospect in the field of thermal/environmental barrier coatings(T/EBCs). However, in order to overcome the limitations of a single-phase rare earth hafnate exposed to water vapor corrosion and CMAS, it is still necessary to carry out systematic studies on multi-rare earth components/high-entropy rare earth hafnate in the future, and further clarify the mechanism of influence of lattice distortion caused by components on physical and chemical properties of materials. Moreover, the coupled control method of thermal, mechanical and chemical properties of hafnate with integrated functions such as thermal protection, water vapor corrosion resistance and CMAS resistance and their corresponding material preparation processes should be explored.

Key words: RE hafnates; thermal/environmental barrier coatings; mechanical properties; thermal properties; corrosion resistance

随航空技术的不断发展,在新一代高推重比航空发动机追求高推重比和高燃油效率的过程中,燃气进气口温度不断升高,预计将达到 1400 ℃ 及以上^[1-4]。传统镍基高温合金的最高服役温度仅为 1100 ℃ 左右^[1],已难以满足新一代航空发动机热端部件的需求。SiC-CMC 具有低密度、耐高温、抗氧化以及抗蠕变等优点,有望成为新一代航空发动机热端部件的理想材料。然而在航空发动机实际服役过程中 SiC-CMC 热端部件将面临高温燃气环境,同时水蒸气-氧气以及腐蚀介质的存在使其发生严重的环境腐蚀进而导致理化性能快速衰退^[5-9]。

热/环境障涂层(thermal/environmental barrier coatings, T/EBCs)是目前国内外逐渐发展起来用于提高 SiC-CMC 基复合材料热端部件服役性能的重要方法。经过几十年的发展,环境障涂层经历了第一代、第二代,并向新一代发展^[10]。主要的 EBCs 涂层体系包括:第一代,莫来石与莫来石/氧化钇稳定氧化锆体系(Mullite/YSZ)、钡锶铝硅酸盐(barium strontium aluminosilicate, BSAS, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $0 \leq x \leq 1$)体系^[11];第二代,铈硅酸盐(ytterbium silicates)等稀土硅酸盐(rare earth silicates, RE silicates)体系;新一代,热/环境障涂层(T/EBCs)体

系。新一代 T/EBCs 主要包括三层^[12]:第一层是涂覆在 SiC 复合材料基体表面的黏结层,常用 SiC 材料和稀土(简称 RE)化合物,如 RE-B, RE-C 和 RE-Si;第二层是环境障涂层,常用稀土硅酸盐;最外层则是以稀土锆酸盐和铪酸盐为代表的热障涂层。

相比于热障涂层常用的稀土锆酸盐,稀土铪酸盐具有更高的熔点、更优异的高温相稳定性以及与 SiC-CMC 复合材料更匹配的热膨胀系数等特点,如表 1^[13-20]所示,在作为最外层的 TBC 应用时展现出更大的优势。

目前,作为一个新概念的涂层体系,国内外针对 T/EBC 涂层用稀土铪酸盐的研究仍相对较少。本文归纳总结稀土铪酸盐陶瓷的种类、制备方法、热学性能、力学性能以及抗钙-镁-铝-硅低熔点氧化物(Cao-MgO-Al₂O₃-SiO₂化合物,简称 CMAS)和水蒸气腐蚀的国内外研究现状,并对其未来发展方向进行展望。

1 稀土铪酸盐陶瓷种类

1.1 单一组分稀土铪酸盐

单一组分稀土铪酸盐的组成和结构如图 1^[21]

表 1 部分稀土铪酸盐与稀土锆酸盐热学性能对比^[13-20]
Table 1 Thermal properties of some rare-earth hafnates and rare-earth zirconates^[13-20]

Materials	CTE/ (10^{-6} K^{-1})	Thermal conductivity/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
($\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}$) ₄ Hf ₃ O ₁₂	8.58 ^[13]	1.41 ^[13]
($\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}$) ₄ Hf ₃ O ₁₂	9.05 ^[13]	1.82 ^[13]
Ho ₄ Hf ₃ O ₁₂	9.51 ^[13]	1.67 ^[13]
Er ₄ Hf ₃ O ₁₂	9.49 ^[13]	1.7 ^[13]
Tm ₄ Hf ₃ O ₁₂	9.57 ^[13]	1.71 ^[13]
Yb ₄ Hf ₃ O ₁₂	7.64 ^[13]	2.22 ^[13]
Lu ₄ Hf ₃ O ₁₂	7.46 ^[13]	2.37 ^[13]
Er ₂ Zr ₂ O ₇		1.49 ^[14]
Yb ₂ Zr ₂ O ₇		1.58 ^[14]
Sm ₂ Zr ₂ O ₇	10.8 ^[15]	1.5 ^[16]
Eu ₂ Zr ₂ O ₇		1.6 ^[16]
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	11.6 ^[15]	1.91 ^[15]
Dy ₂ Zr ₂ O ₇	11.1 ^[17]	1.34 ^[15]
La ₂ Zr ₂ O ₇	9.1 ^[18]	1.15 ^[19]
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	9.5 ^[20]	1.25 ^[20]

CTE test temperature range: room temperature to 1473 K; thermal conductivity test temperature range: room temperature to 1723 K.

所示。离子半径较大的稀土元素从 La 至 Gd 能形成焦绿石结构的稀土铪酸盐($\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$)；而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($\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$)。其中部分的焦绿石 $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 和 $\delta\text{-RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 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^[22]。

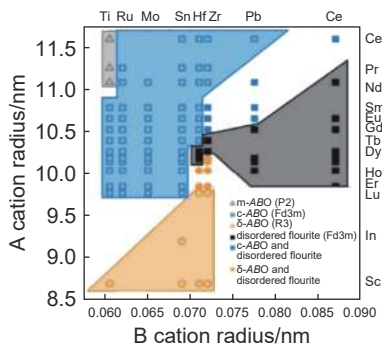


图1 $A_m^{3+}B_n^{4+}O_{3m/2+2n}$ 化合物的组成与结构^[21]

Fig. 1 Structure map for $A_m^{3+}B_n^{4+}O_{3m/2+2n}$ compounds^[21]

1.1.1 焦绿石结构 $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

目前已有研究将 Y、La、Sm、Gd 等稀土元素氧化物与 HfO_2 作为原料合成 $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{RE}=\text{Y}$ 、La、Sm、Gd), 其结构中独有的离子和空位等缺陷使其具有出色的性能, 如低热导率、高热膨胀系数以及良好的高温相稳定性等, 因此具有应用于 T/EBC 涂层材料的潜力。Du 等^[23] 采用固相烧结法制备出具有不规则萤石结构的 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, 并针对其热性能展开研究, 其热扩散系数在 200~1200 °C 范围内随温度升高而降低, 且其热导率低于传统的 7YSZ 材料。在两者热膨胀系数相当的情况下, $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 表现出更低的热导率。

1.1.2 $\delta\text{-RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 与缺陷萤石结构的 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$

与 $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 相比, $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 中稀土含量比例更高, 而稀土元素被认为是使 CMAS 熔体晶化的主要成分。RE 会与熔体发生反应, 形成磷灰石或石榴石晶体。据报道^[24], RE-磷灰石是一种构建致密结晶层的理想结晶产物, 因为它含有较高比例的熔体成分 ($\text{CaO} + \text{SiO}_2$), 可使单位体积 TBC 形成的结晶相体积最大化。因此, $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 在抗 CMAS 腐蚀方面有望表现出更好的性能^[21]。

前期研究表明^[21]: 采用固相反应可合成 $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 粉末, 热压烧结制备可得到致密且无裂纹的陶瓷块体。 $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的空间群均为 $R3(-)$ (148)。 $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 晶格常数为 $a=b=0.9632\text{ nm}$, $c=0.9006\text{ nm}$, $\alpha=\beta=$

90° , $\gamma=120^\circ$, $\delta\text{-RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的晶格常数为 $a=b=0.9622\text{ nm}$, $c=0.8991\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 。 $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的平均晶粒尺寸分别为 $0.37\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.39\text{ }\mu\text{m}$ 。

此外, 研究发现^[25]: δ 相和缺陷萤石结构的 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 室温力学性能相差不大, 但 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的有序无序转变温度较低, 高温下能生成缺陷萤石结构。由于低温合成有序 δ 相较为困难, 且 δ 相在高温下易发生相变, 不利于材料的实际使用, 因此高温缺陷萤石相更受重点关注。缺陷萤石相可以在高温下保持相稳定, 同时氧空位无序排列可以进一步增加声子散射从而降低材料热导率, 这些特性使其在高温环境下更具应用潜力。

1.2 多种稀土固溶的缺陷萤石结构稀土铪酸盐 (高熵铪酸盐 (HEF))

与单一组分材料相比, 高熵化后的材料有望具有一系列出色的力学、物理和化学性能。在高熵系统中, 高构型熵通过降低吉布斯自由能来稳定单相固溶体, 从而使其具有更加优异的高温相稳定性^[21, 26]。研究表明在氧化物陶瓷中可以获得类似的混合熵效应, 目前关于高熵化合物优异性能的来源主要有四种解释: 热力学的高熵效应、动力学的扩散迟滞效应、结构的晶格畸变效应以及性能提升的鸡尾酒效应^[27-28]。

2015 年, Rost 等^[29] 首次报道了一种岩盐结构的熵稳定氧化物陶瓷— $(\text{MgNiCoCuZn})\text{O}$, 从此将“高熵”概念从合金扩展到陶瓷领域。随后越来越多的高熵陶瓷包括萤石结构^[30]、钙钛矿结构^[31]、尖晶石结构^[32] 的高熵氧化物陶瓷以及硼化物^[33]、碳化物^[34]、氮化物^[35]、硅化物^[36-37] 等非氧化物高熵陶瓷被广泛研究和报道, 高熵陶瓷材料逐渐成为研究热点。

1.2.1 高熵 $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

Cong 等^[38] 用固相反应法制备出了一种高熵铪酸盐 $(\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (HEF)。它具有单一无序的萤石结构, 并在 1300 °C 下表现出很好的相稳定性。研究 $(\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 从室温到 1400 °C 的热性能变化发现, 与 $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 的热导率 ($1.5\sim 2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 相比^[39], HEF 晶粒生长速度较慢, 热导率更低 ($0.73\sim 0.93\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。且 HEF 热膨胀系数 ($1.068\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, 1100 °C) 低于 YSZ (约 $1.10\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, 1100 °C)^[40]。这些优异的热物性能使其在下一代 TBC 领域极具应用潜力。

1.2.2 高熵 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$

Hu 等^[13] 通过固相反应方法合成了两种具有缺

陷萤石结构的多组分单相固溶体: $(\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2})_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2})_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$, 这两种固溶体能形成以 Ho、Er、Tm 为基的缺陷萤石结构, 分别固溶离子半径较大的 La/Gd 和 Yb/Lu (δ 相), 从晶格畸变等效应上改善材料性能。研究固溶对材料性能影响发现: 两者均形成具有氧空位无序排列的缺陷萤石结构, 且由于其多组元的特点, 可以综合各元素的不同特点, 展现出更高的弹性模量, 更低的热膨胀系数和热导率。此外, 稀土元素的掺杂使这两种材料 CMAS 反应速率更快(更易形成稀土钪酸盐), 即抗 CMAS 腐蚀性能更好, 体现出高熵材料性能提升的“鸡尾酒效应”^[27-28]。

2 稀土钪酸盐的制备方法

目前, 陶瓷粉体主流制备方法有: 固相反应法^[25]、机械球磨法^[41]、溶胶凝胶法^[42]、热分解法^[43]、水热法^[44]、声化学法^[45]等。

考虑到制备成本和工艺周期等因素, 目前固相反应法是制备稀土钪酸盐最常用的方法。Hu 等^[25]以稀土元素的氧化物与 HfO_2 为原料按一定摩尔比混合球磨后进行高温烧结。固相反应法在制备过程中避免了溶剂的使用, 具有操作简便、危险性小

等特点, 制备的粉体蓬松, 颗粒较小, 不易发生团聚。此外国内外学者也成功通过共沉淀法^[46]、高能球磨法^[47]、喷雾热解法^[48]、燃烧法^[49]、熔盐法^[50]等方法制备出稀土氧化物高熵粉末, 这为未来高纯批量化稀土钪酸盐粉末的合成提供了借鉴方法。表 2 为目前主流制备方法的优缺点及粉体特点对比^[25, 42-44, 46-50]。

3 稀土钪酸盐的力学性能

3.1 单一组分的稀土钪酸盐的力学性能

图 2(a) 为典型的维氏硬度压痕样貌及维氏硬度随压痕载荷的变化关系, 研究表明^[21]: 当载荷超过 5 N 时维氏硬度趋于相对稳定值, 当加载至 10 N 时, $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的维氏硬度分别为 (12.8 ± 0.2) GPa 和 (13.4 ± 0.1) GPa。

图 2(b) 为 $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的弹性模量随温度变化的曲线, 两种材料的弹性模量随温度升高接近线性降低, 在最高测试温度时没有出现迅速减小的趋势, 1400 °C 时仍保持室温值的 80%。通过计算, 得到 $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的断裂韧度均略低于使用压痕法测得的传统热障涂层材料 YSZ 的断裂韧度。在 1400 °C 高温下材料仍表现出优异的刚性, 具有高硬度和高弹性模

表 2 部分制备方法优缺点及所制粉体特点对比^[25, 42-44, 46-50]

Table 2 Comparison of advantages and disadvantages of some preparation methods and characteristics of the produced powders^[25, 42-44, 46-50]

Preparation methods 制备方法	Characteristics 粉体特点	Advantages 优点	Disadvantages 缺点
Solid-phase reaction method ^[25] 固相反应法 ^[25]	Particles are not agglomerated, with good filling properties 颗粒无团聚、填充性好	Simple to operate, high volume production, fewer processes, low cost. Raw materials are usually readily available 操作简单, 生产量大, 工序少; 起始材料通常很容易获得, 成本低	The reaction is not sufficient. The product has a large particle size and uneven particle size distribution, with low purity 反应不充分; 产物粒度大, 且粒度分布不均, 纯度较低
Sol-gel method ^[42] 溶胶凝胶法 ^[42]	Nanoscale particles available 可得纳米级颗粒	Simple process, low calcination temperature; short process time, good product performance 工艺简单、煅烧温度低; 时间短、产品性能良好	High cost; long processing time (sometimes up to 1 to 2 months); high environmental quality requirements for products and susceptibility to tearing 成本高昂; 处理时间长(有时长达1~2月); 制品对环境质量要求高, 易被产生撕裂
Pyrolysis method ^[43] 热分解法 ^[43]	Ultrafine powder 超细粉末	Simple production process, easy to control the particle size of the alumina powder produced 生产工艺简单, 生产的氧化铝粉的粒度易于控制	It is more difficult to remove the impurities, more complicated to operate, and not easy to industrialize at scale 除杂难度较大, 操作较复杂, 不易实现规模化产业化

表 2 (续)
Table 2 (Continued)

Preparation methods 制备方法	Characteristics 粉体特点	Advantages 优点	Disadvantages 缺点
Hydrothermal method ^[44] 水热法 ^[44]	Good dispersibility and crystallinity 分散、结晶良好	Good product performance 产品性能良好	Only oxide powders; high dependence on production equipment. The experiment is carried out in a closed containers and full process of the experiment can't be observed 一般只能制备氧化物粉体; 对生产设备的依赖性较强; 实验在密闭容器中进行, 不能对实验过程进行全程观察
Co-precipitation method ^[46] 共沉淀法 ^[46]	Maybe agglomerated or not uniformly composed 可能发生团聚或组成不够均匀	Simple process, low cost, easy to control preparation conditions, short synthesis period 工艺简单、成本低、制备条件易于控制、合成周期短	High energy consumption, long production cycles, high equipment requirements and process complexity 耗能较高、生产周期较长、设备要求高和工艺复杂
High-energy ball milling method ^[47] 高能球磨法 ^[47]	Highly active, nanoscale 高活性、纳米级	Powder activity is greatly increased, even inducing multiphase chemical reactions; low-temperature chemical reactions have already been realized in many systems to successfully synthesize new substances 粉末活性大大提高, 甚至诱发多相化学反应; 目前已在很多系统中实现低温化学反应, 成功合成出新物质	High energy consumption, long production cycles, high equipment requirements and process complexity 耗能较高、生产周期较长、设备要求高和工艺复杂
Spray pyrolysis method ^[48] 喷雾热解法 ^[48]	Small particle size, good dispersibility 粒径小、分散性好	Simple equipment and process, good product performance 设备与工艺简单、产品性能良好	High energy consumption, long production cycles, high equipment requirements and process complexity 耗能高、生产周期长、设备要求高和工艺较复杂
Solution combustion synthesis ^[49] 燃烧法 ^[49]	Fluffy, smaller particles, less likely to agglomerate; good crystallinity; high purity 蓬松, 颗粒较小, 不易发生团聚; 结晶度好; 纯度高	Simple process, short preparation cycle, easy to operate, lower preparation temperature required 工艺简单、制备周期短, 操作简单, 所需制备温度较低	The ignition temperature is difficult to control; small yield, not easy to large-scale industrialization; easily polluted 着火温度难以控制, 产量小, 不易大规模工业化, 易造成污染
Molten-salt method ^[50] 熔盐法 ^[50]	Good control of powder composition and morphology and high powder activity 粉体成分、形貌控制性好和粉体活性高	Low preparation temperature, short holding time, simple process 制备温度低、保温时间较短、操作简单	High price of raw material; low yield; high energy consumption; pollution of the environment 原料价格较贵、产率低、能耗较大、污染环境

量, 但断裂韧性较低。缺陷萤石结构的 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的力学性能与之相近, 仅高温弹性模量方面较之稍弱。

3.2 高熵稀土钨酸盐的力学性能

国内外针对高熵稀土钨酸盐的研究不多。前期研究表明^[13], 与单相的 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ ($\text{RE}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) 相比, 高熵稀土钨酸盐硬度略有降低, 但降低

幅度小于 10%。图 3(a) 给出 $(\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2})_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2})_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 维氏硬度随压痕载荷的变化曲线, 当载荷超过 10 N 时, 两种材料的硬度趋于稳定, 约为 10 GPa。图 3(b) 显示高熵稀土钨酸盐的断口形貌, 可知断裂韧性由组分差异而不同, 断裂模式也相应不同。图 3(c) 为高熵化后陶瓷材料弹性模量, 可知:

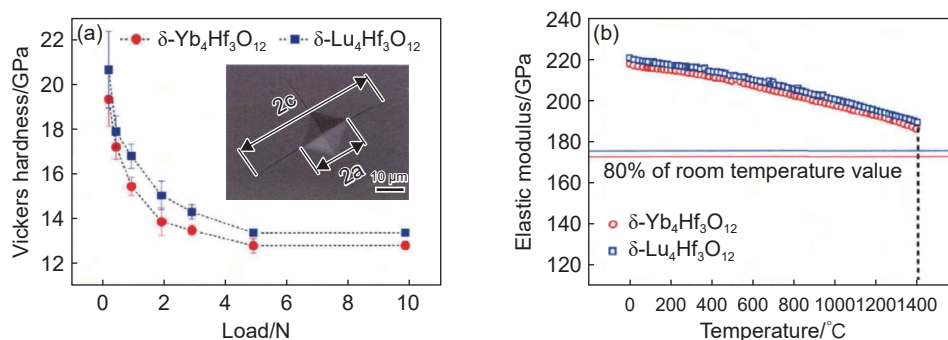


图2 $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的维氏硬度随压痕载荷的变化关系^[21] (a)和 $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的弹性模量随温度变化关系^[21] (b)

Fig. 2 Vickers hardness of $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ and $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ as a function of indentation loading^[21] (a) and modulus of elasticity versus temperature of $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ and $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ ^[21] (b)

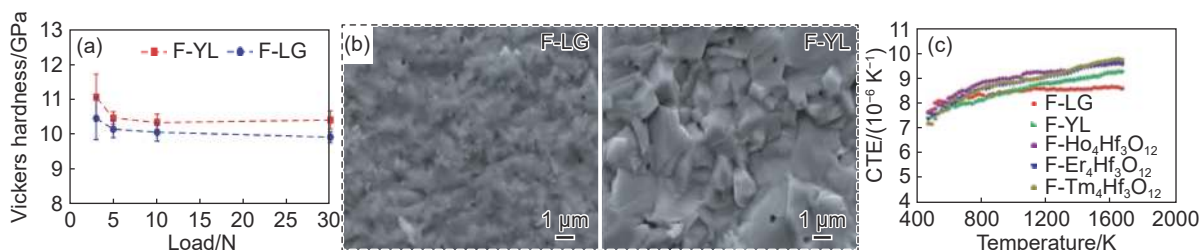


图3 $(\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2})_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (F-LG)和 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2})_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (F-YL)相关性能与断口 (a)维氏硬度随压痕载荷的变化关系^[13]; (b)三点弯曲实验后断口形貌^[13]; (c)弹性模量随温度的变化与其他 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 对比(RE为Ho、Er、Tm、Yb和Lu)^[13]

Fig. 3 $(\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2})_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (F-LG) and $(\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2})_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (F-YL) related properties and fractures (a) relationship between Vickers hardness with indentation load^[13]; (b) fracture morphology after three-point test^[13]; (c) temperature dependence of elastic modulus for F-LG, F-YL and $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (RE=Ho, Er, Tm, Yb and Lu)^[13]

$(\text{La}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2})_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2})_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的弹性模量与 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 相比有一定的提升。

已有研究结果中高熵化后的稀土铪酸盐陶瓷材料断裂韧度等力学性能不如金属材料般出现明显“鸡尾酒效应”，相关机制仍是目前研究热点与关键。

4 稀土铪酸盐的热学性能

Du等^[23]研究了 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 陶瓷块体热学性能。结果表明,在 $400\sim 1300\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数随温度升高而增大,平均值约为 $8.7\times 10^{-6}\sim 9.9\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$,与 YSZ 的热膨胀系数相当。其热导率在实验温度范围内为 $0.6\sim 0.8\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,远低于目前应用最广泛的 7YSZ 的热导率值。

Hu等^[21]测试 $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的平均线性热膨胀系数,分别为 $7.64\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 和 $7.46\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 。根据 T/EBC 多层结构设计,最外层热障

涂层下方为稀土硅酸盐 EBC 层。据报道^[51],稀土单硅酸盐 $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ 的热膨胀系数在 $6.94\times 10^{-6}\sim 8.84\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 范围内, $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 和 $\delta\text{-Lu}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 热膨胀系数与之接近。因此二者可以与多种稀土硅酸盐 $\text{X}_2\text{-RE}_2\text{SiO}_5$ 的热膨胀系数较好匹配^[52-53]。

缺陷萤石结构的 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 同样表现出低热导性,但因氧空位的无序排列对材料热学性能有一定的影响,无序排列使材料具有更小的晶体结合能,故表现出更大的热膨胀系数。缺陷萤石结构的 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 在 $200\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的热膨胀系数介于 $7\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$ 之间^[25]。研究表明^[13],缺陷萤石结构的 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 与基底之间的热膨胀系数不匹配可以通过掺杂多种稀土元素的方法解决。热膨胀系数和材料的晶体结构和键合强度有关,键合强度越高,材料的热膨胀系数越低。材料热膨胀会增加原子间距,因此同种结构和键型的材料热膨胀系数与弹性模量有一定的关系,通常具有高的弹性模量会表现出低的热膨胀系数。多种稀土元素掺杂的高熵稀土铪酸盐具有较高的弹性模

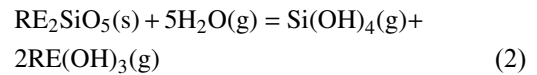
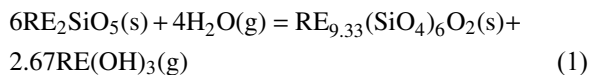
量,从而具有较低的热膨胀系数。

5 稀土硅酸盐的抗腐蚀性能

5.1 稀土硅酸盐的抗水蒸气腐蚀性能

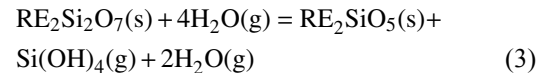
SiC-CMC 暴露在高速/高压热气流下的水蒸气/氧气环境很容易腐蚀^[54],因此多层体系 T/EBC 涂层中面层材料需具有较好的抗水蒸气腐蚀性能,以阻止 SiC-CMC 部件遭受水蒸气的腐蚀。

有关稀土硅酸盐材料抗水蒸气腐蚀的研究较为广泛。Tian 等^[18]采用基于纯相致密的稀土硅酸盐 X2-RE₂SiO₅ (RE=Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Y)块体材料研究其在 1400 °C 水蒸气(9.2% H₂O+空气)环境中的腐蚀行为。研究结果表明,X2-RE₂SiO₅ 在 9.2% H₂O+空气环境发生式(1)和(2)两种反应:



在 X2-RE₂SiO₅ 的高温水蒸气腐蚀过程中,稀土单硅酸盐主要分解为 Si(OH)₄ 和 RE(OH)₃ 气体逸出,导致样品失重。

Fritsch 等^[55]发现稀土双硅酸盐在水蒸气环境中不稳定,会分解为稀土单硅酸盐,多发生式(3)反应:



此外,有些稀土双硅酸盐与水蒸气反应还会分解出稀土氧化物。由图 4 可以看出^[55],在 1450 °C 水蒸气环境中 Y₂SiO₅ 几乎未发生失重,而 Sc₂SiO₅ 失重较严重。这说明,Sc₂SiO₅ 在高温水蒸气环境中会分解出 Sc₂O₃,而 Y₂SiO₅ 不发生分解。

稀土硅酸盐应用于 T/EBC,特别是长期暴露在典型条件(如高温下的湿空气)下的服役性能尚未系统研究,故本文只对现有研究成果进行归纳总结。

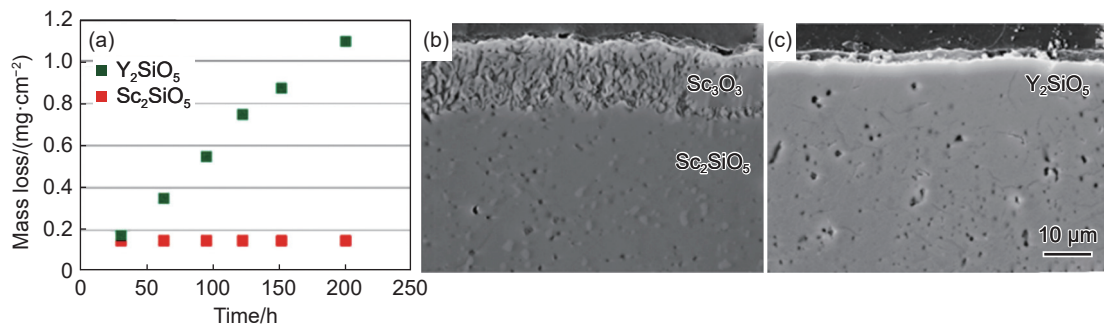
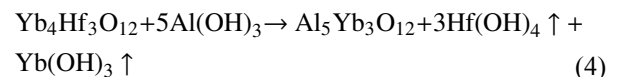


图4 Y₂SiO₅ 和 Sc₂SiO₅ 在 1450 °C 水蒸气环境中的失重行为 (a)随烧结时间变化的失重图^[55]; (b)Sc₂SiO₅ 的腐蚀截面^[55]; (c)Y₂SiO₅ 的腐蚀截面^[55]

Fig. 4 Mass loss behavior of Y₂SiO₅ and Sc₂SiO₅ in a water vapor environment at 1450 °C (a) mass loss plots as function of sintering time^[55]; (b) corrosion cross-section of Sc₂SiO₅^[55]; (c) corrosion cross-section of Y₂SiO₅^[55]

以 Yb₄Hf₃O₁₂ 为例, Pan 等^[56]将固相反应法合成的 Yb₄Hf₃O₁₂ 陶瓷暴露在 1400 °C 下含 Al(OH)₃ 杂质的水蒸气中,研究其微观结构演变和腐蚀机理。研究表明:长期腐蚀可分为 Hf⁴⁺的水化和气化的初始阶段(0~20 h)以及 Al₅Yb₃O₃ 形成后的稳态腐蚀阶段(30~50 h)。在初始阶段, Hf⁴⁺和周围的 O²⁻ 发生水化,然后以 Hf(OH)₄ 的形式挥发。之后进入稳态腐蚀阶段,由于 Hf⁴⁺消耗产生空位,促进涂层材料与 Al³⁺的结合和扩散,形成腐蚀产物 Al₅Yb₃O₁₂。此外,表面小晶粒、晶界和特定晶面的优先腐蚀以及烧结和致密化的晶粒导致腐蚀行为从早期的线性规律到后期的抛物线规律不断变化。在这一阶段,腐蚀层的再生和脱落达到动态平衡。图 5 为腐

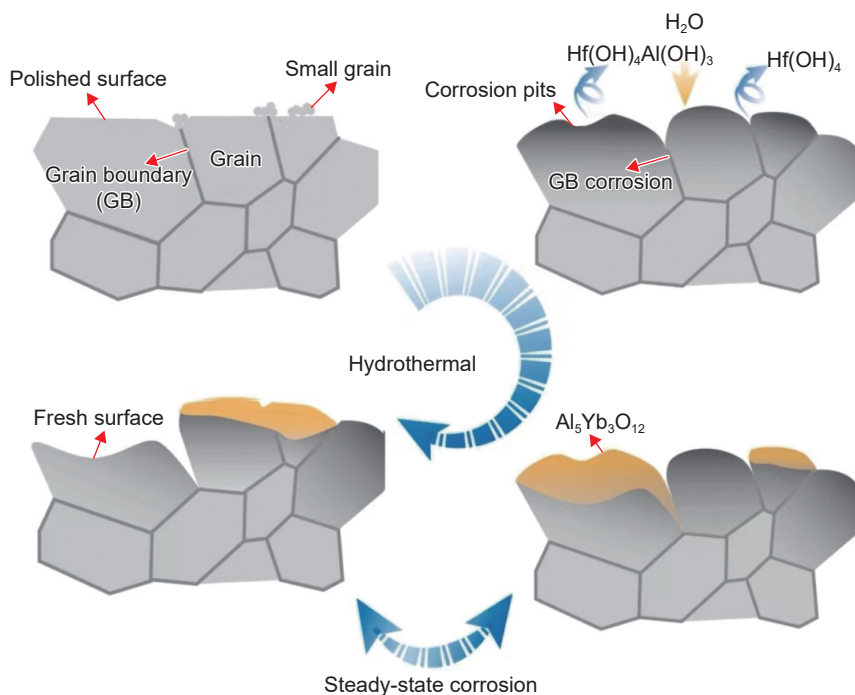
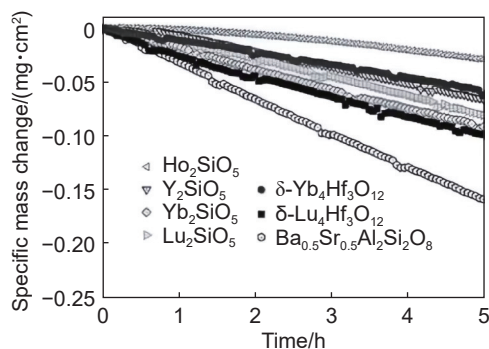
蚀过程示意图^[56]。其腐蚀过程见式(4):



Hu 等^[21]将合成的 δ-Yb₄Hf₃O₁₂ 和 δ-Lu₄Hf₃O₁₂ 在高温水蒸气下的质量变化同几种稀土单硅酸盐(Y₂SiO₅、Ho₂SiO₅、Yb₂SiO₅)作比较,如图 6 所示。结果表明,所有材料均出现失重行为,其中 Ho₂SiO₅ 的质量变化最小,表明其抗水蒸气腐蚀性能最好。而 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Al₂Si₂O₈ (BSAS) 表现出最差抗水蒸气腐蚀性能,其余四种材料抗水蒸气腐蚀性能相近,远比 BSAS 优异。

5.2 稀土硅酸盐的抗 CMAS 腐蚀性能

在航空发动机服役过程中,不可避免会摄入大

图5 高温水汽腐蚀过程示意图^[56]Fig. 5 Schematic diagram of water vapor corrosion process of $\text{Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ ^[56]图6 几种材料在1400℃水蒸气环境下质量变化曲线^[21]Fig. 6 Mass change curves for several materials in water vapor environment at 1400 °C^[21]

量火山灰、砂砾、跑道碎屑等环境腐蚀物质,这些腐蚀物质在高温下会附着在发动机热端部件(如涡轮叶片、燃烧室壁等)。研究发现沉积物的成分主要为CMAS,即 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 化合物。当发动机表面的工作温度达到CMAS沉积物的熔点(约1220℃)时^[57],CMAS熔体沿叶片表面微裂纹、孔隙内渗。渗入的CMAS冷却固化使得涂层的抗应变能力下降,并造成涂层致密化。由于涂层和CMAS之间热膨胀系数差异,最终导致涂层分层、开裂。此外,CMAS会与涂层组分反应,使涂层相成分和微观结构发生改变,从而加速涂层失效,降低其服役寿命。

目前针对稀土硅酸盐的CMAS腐蚀性能研究

较多,体系也健全,而对于新兴的稀土钪酸盐抗CMAS腐蚀性能研究较少。关于稀土硅酸盐的CMAS腐蚀,Liu等^[58]采用溶胶-凝胶方法(sol-gel)制备了七种稀土双硅酸盐($\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{RE}=\text{Yb}$ 、 Lu 、 La 、 Gd 、 Eu 、 Sc 、 Y)并研究其CMAS腐蚀过程。结果表明, $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 可在1250~1350℃范围内与CMAS发生反应,且反应区均在界面处。 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,反应区溶解到熔融的CMAS中并与基体分离;而 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 与CMAS腐蚀反应后生成的腐蚀产物依然停留在界面上,这些腐蚀产物能有效阻止熔融CMAS进一步渗入 $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,保护其免受CMAS腐蚀。

Zhang等^[59]通过热压烧结法合成 Yb_2O_3 和 Yb_2SiO_5 纯相致密块体,并进行CMAS腐蚀对比研究。在高温水蒸气和CMAS环境中的性能表明, Yb_2O_3 在恶劣环境中耐久性更出色。与稀土硅酸盐相比, Yb_2O_3 和CMAS之间的热化学相互作用随着氧化硅的缺失而发生很大变化。它与CMAS的反应会形成多种反应产物,包括磷灰石、石榴石和硅石榴石。其中,石榴石和硅石榴石的结晶可有效消耗和凝固CMAS熔体,从而防止熔体进一步渗入并减轻腐蚀。

Poerschke等^[12]研究了CMAS在高温下的 $\delta\text{-Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 腐蚀行为,研究表明:除在相关体系中观察到磷灰石和再沉淀萤石相之外,熔体和涂层之间

的反应在 1300 °C 时形成大量硅酸盐石榴石相, 在 1500 °C 时形成尖晶石型铝硅酸盐相, 研究结果表明陶瓷中的 Yb_2O_3 会促进磷灰石和石榴石沉淀。

Hu 等^[21] 比较了多种稀土钪酸盐在 1300 °C 和 1500 °C 下的抗 CMAS 腐蚀性能。结果表明: 腐蚀反应首先生成萤石相产物, 当 CMAS 熔体中 RE 达到一定浓度后结晶生成磷灰石相。缺陷萤石结构的 $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 中, 稀土离子半径越小, 抗 CMAS 腐蚀性能越好。对于高熵稀土钪酸盐而言, 离子半径越大的稀土元素形成磷灰石相的趋势越强, 故其抗 CMAS 腐蚀能力更好。

He 等^[60] 在 1400 °C 下对 $\text{Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的钙铁铝硅熔盐 (CFAS, $33\text{CaO}-10\text{FeO}_{1.5}-13\text{AlO}_{1.5}-44\text{SiO}_2$) 腐蚀行为进行研究, 结果表明: $\text{Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 与 CFAS 反应形成主要由 Yb-Ca-Si 磷灰石组成的连续反应层, 从而抑制 CFAS 的进一步渗透。在反应层形成之前, CFAS 熔体经历了高温结晶过程, 析出了 CaYbFeAlSi 石榴石, 提高了 CFAS 的黏度, 从而抑制 CFAS 的流动性。此外, He 等^[61] 研究了 1400 °C 高温水蒸气和 CFAS 耦合环境下 $\text{Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 的腐蚀行为。在该条件下, 水蒸气腐蚀生成的孔隙和微裂缝为 CFAS 熔体提供额外的渗透路径, CFAS 会迅速溶解到涂层中, 之后 Yb-Ca-Si 磷灰石和富含 Hf 的萤石相会进行再沉淀。综上所述, $\text{Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷在空气中和水氧环境下均表现出较强的抗 CFAS 熔体渗透能力。

6 结束语

重点论述 T/EBC 用稀土钪酸盐涂层材料的相结构、制备方法、热学与力学性能以及抗高温水蒸气腐蚀及抗 CMAS 腐蚀性能的研究进展。现有研究表明, 稀土钪酸盐具有低热导率、优异的高温相稳定性以及较好抗 CMAS 腐蚀性能等特点, 在 T/EBC 涂层领域展现出较好的应用前景。

但目前国内外针对稀土钪酸盐的研究工作仍较少, 高性能大规模粉体制备技术存在较大改进空间, 钪酸盐材料的理化性能基础数据仍存在较大空白。此外, 为了克服单一稀土钪酸盐在抗水蒸气腐蚀和 CMAS 方面的局限, 后续工作仍需针对多稀土组元/高熵化的稀土钪酸盐开展系统研究, 进一步明晰组元引起的晶格畸变对材料理化性能的影响机制, 探索防热、抗水蒸气腐蚀和抗 CMAS 等功能一体化的钪酸盐热-力-化多性能耦合调控方法及对应的材料制备工艺, 为实现新一代航空发动机用

SiC-CMC 热结构部件 T/EBC 涂层的结构设计、选材与服役性能突破提供新材料和制备技术支撑。

参考文献:

- [1] 焦健, 陈明伟. 新一代发动机高温材料—陶瓷基复合材料的制备、性能及应用 [J]. 航空制造技术, 2014(7): 62-69.
- [2] JIAO W, CHEN M W. New generation of high-temperature material for engine-preparation, property and application of ceramic matrix composites [J]. Advanced High-Temperature Material, 2014(7): 62-69.
- [3] ZHOU X, XU Z, FAN X, et al. $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ceramics as a novel thermal barrier coating material for high-temperature applications [J]. Materials Letters, 2014, 134: 146-148.
- [4] ZHAO X, ZHAO L, LOUIS B. Analysis on service life of hot-end components of gas turbine using equivalent operation [J]. International Journal of Advancements in Computing Technology, 2013, 5(4): 975-980.
- [5] KLEMM H. Corrosion of silicon nitride materials in gas turbine environment [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14/15): 2735-2740.
- [6] LEE K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2000, 122(4): 632-636.
- [7] AL NASIRI N, PATRA N, NI N, et al. Oxidation behaviour of SiC/SiC ceramic matrix composites in air [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(14): 3293-3302.
- [8] JACOBSON N S, SMIALEK J L, FOX D S. Molten salt corrosion of SiC and Si_3N_4 [J]. Handbook of Ceramics and Composites, 1990, 1: 99-135.
- [9] 苏超群, 邓龙辉, 刘若愚, 等. 碳化硅陶瓷基复合材料表面环境障涂层结合强度 [J]. 材料工程, 2024, 52(2): 198-206.
- [10] SU C Q, DENG L H, LIU R Y, et al. Bonding strength of environmental barrier coatings on surface of SiC-based ceramic matrix composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2): 198-206.
- [11] 刘巧沐, 黄顺洲, 何爱杰. 碳化硅陶瓷基复合材料环境障涂层研究进展 [J]. 材料工程, 2018, 46(10): 1-8.
- [12] LIU Q M, HUANG S Z, HE A J, et al. Research progress in environmental barrier coatings of SiC ceramic matrix composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(10): 1-8.
- [13] TEJERO-MARTIN D, BENNETT C, HUSSAIN T. A review on environmental barrier coatings: history, cur-

- rent state of the art and future developments[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(3): 1747-1768.
- [11] 焦春荣, 焦健, 陈大明, 等. BSAS 喷涂粉体制备工艺及其对涂层性能的影响 [J]. *材料工程*, 2016, 44(8): 51-57.
- JIAO C R, JIAO J, CHEN D M, et al. Preparation of BSAS powders and its effect on properties of coatings[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(8): 51-57.
- [12] 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*, 2014, 98(1): 278-286.
- [13] 胡万鹏, 张广珩, 张洁, 等. 高熵稀土钪酸盐热障/环境障涂层材料的制备与性能研究 [J]. *航空制造技术*, 2023, 66(增刊1): 53-60.
- HU W P, ZHANG G H, ZHANG J, et al. Synthesis and property of high-entropy rare earth hafnate as thermal/environmental barrier coating material[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2023, 66(Suppl 1): 53-60.
- [14] XU Q, PAN W, WANG J, et al. Rare-earth zirconate ceramics with fluorite structure for thermal barrier coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(1): 340-342.
- [15] SCHELLING P K, PHILLIPS S R, GRIMES R W. Optimum pyrochlore compositions for low thermal conductivity[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2004, 84(2): 127-137.
- [16] SURESH G, SEENIVASAN G, KRISHNAIAH M, et al. Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 269(1/2): L9-L12.
- [17] QIANG X, WEI P, JINGDONG W, et al. Preparation and thermophysical properties of $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(22): 2804-2807.
- [18] TIAN Z, WANG J. Research progress of rare earth silicate ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2018, 39: 295-320.
- [19] XU C, JIN H, ZHANG Q, et al. A novel Co-ions complexation method to synthesize pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(8): 2871-2876.
- [20] LEHMANN H, PITZER D, PRACHT G, et al. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(8): 1338-1344.
- [21] 胡万鹏. 几种稀土钪酸盐的制备与性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- HU W P. Synthesis and properties of some rare earth hafnates[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [22] STANEK C R, JIANG C, UBERUAGA B P, et al. Predicted structure and stability of $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{12}$ δ -phase compositions[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(17): 174101.
- [23] 杜仲, 王全胜, 马壮, 等. 新型热障涂层材料 $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 的热性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(增刊1): 268-270.
- DU Z, WANG Q S, MA Z, et al. Thermal property of $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(Suppl 1): 268-270.
- [24] GODBOLE E, VON DER HANDT A, POERSCHKE D. Apatite and garnet stability in the Al-Ca-Mg-Si-(Gd/Y/Yb)-O systems and implications for T/EBC: CMAS reactions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(2): 1596-1609.
- [25] HU W, LEI Y, ZHANG J, et al. Mechanical and thermal properties of $\text{RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (RE=Ho, Er, Tm) ceramics with defect fluorite structure[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(9): 2064-2069.
- [26] 赖丽萍, 汪俊, 种晓宇, 等. 潜在高熵陶瓷热障涂层材料的研究进展 [J]. *材料工程*, 2023, 51(7): 61-77.
- LAI L P, WANG J, CHONG X Y, et al. Research progress in potential high-entropy ceramic thermal barrier coating materials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(7): 61-77.
- [27] YE H J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 2006, 31(6): 633-648.
- [28] MIRACLE D B. High-entropy alloys: a current evaluation of founding ideas and core effects and exploring “nonlinear alloys” [J]. *Jom*, 2017, 69(11): 2130-2136.
- [29] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8485.
- [30] DJENADIC R, SARKAR A, CLEMENS O, et al. Multi-component equiatomic rare earth oxides[J]. *Materials Research Letters*, 2017, 5(2): 102-109.
- [31] JIANG S C, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 142: 116-120.
- [32] DABROWA J, STYGAR M, MIKULA A, et al. Synthesis and microstructure of the (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) $_3\text{O}_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure[J]. *Materials Letters*, 2018, 216: 32-36.
- [33] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy

- materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 37946.
- [34] CASTLE E, CSANÁDI T, GRASSO S, et al. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 8609.
- [35] JIN T, SANG X H, UNOCIC R R, et al. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(23): 1707512.
- [36] QIN Y, LIU J-X, LIANG Y, et al. Equiatomic 9-cation high-entropy carbide ceramics of the IVB, VB, and VIB groups and thermodynamic analysis of the sintering process[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(7): 1082-1092.
- [37] GILD J, BRAUN J, KAUFMANN K, et al. A high-entropy silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$ [J]. *Journal of Materiomics*, 2019, 5(3): 337-343.
- [38] CONG L K, LI W, WANG J C, et al. High-entropy $(\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramic: a promising thermal barrier coating material[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 101: 199-204.
- [39] LÓPEZ-COTA F A, CEPEDA-SÁNCHEZ N M, DÍAZ-GUILLÉN J A, et al. Electrical and thermophysical properties of mechanochemically obtained lanthanide hafnates[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, 100(5): 1994-2004.
- [40] ZHOU L, LI F, LIU J-X, et al. High-entropy thermal barrier coating of rare-earth zirconate: a case study on $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ prepared by atmospheric plasma spraying [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 5731-5739.
- [41] 吕春菊. 高能球磨法制备含硼、碳、氮陶瓷的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- LV C J. Study on the synthesis of ceramics with boron, carbon or nitrogen by high energy ball milling[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [42] 刘雨薇, 农智升. 溶胶-凝胶法制备陶瓷涂层的研究现状 [J]. *材料保护*, 2023, 56(5): 173-179.
- LIU Y W, NONG Z S. Research status of ceramic coatings prepared by sol-gel method[J]. *Materials Protection*, 2023, 56(5): 173-179.
- [43] 陈楷翰, 张奕添. 钨酸三乙醇胺热分解法合成碳化钨陶瓷涂层工艺及其对农药废水的电催化氧化能力初探 [J]. *中国陶瓷*, 2010, 46(3): 25-28.
- CHEN K H, ZHANG Y T. Synthesis of tungsten carbide ceramics coating research the study of wastewater treatment chemicals[J]. *China Ceramics*, 2010, 46(3): 25-28.
- [44] 殷昊, 赵昀云, 张秀云, 等. MLCC 绝缘介质 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ 粉体的水热制备及介电研究 [J]. *绝缘材料*, 2023, 56(4): 28-33.
- YIN H, ZHAO Y Y, ZHANG X Y, et al. Hydrothermal preparation and dielectric research of $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ powder for MLCC insulating medium[J]. *Insulating Materials*, 2023, 56(4): 28-33.
- [45] 胡宝云, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 声化学法的研究现状及其在纳米陶瓷粉体制备中的应用 [J]. *中国陶瓷*, 2009, 45(12): 14-17.
- HU B Y, HUANG J F, CAO L Y, et al. Present situation of research on sonochemical method and application of it on the preparation of nano ceramic-powder[J]. *China Ceramics*, 2009, 45(12): 14-17.
- [46] ZHAO Z F, XIANG H M, DAI F Z, et al. $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: a novel high-entropy ceramic with low thermal conductivity and sluggish grain growth rate[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(11): 2647-2651.
- [47] CHEN K P, PEI X T, TANG L, et al. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(11): 4161-4164.
- [48] CHELLALI M R, SARKAR A, NANDAM S H, et al. On the homogeneity of high entropy oxides: an investigation at the atomic scale[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 166: 58-63.
- [49] MAO A Q, XIANG H Z, ZHANG Z G, et al. Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ high-entropy oxide nanocrystalline powder[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 484: 245-252.
- [50] 张守阳, 丛龙康, 顾生越, 等. 一种低温合成稀土钨酸盐高熵陶瓷粉体及制备方法: CN111908922A [P/OL]. 2020-08-06]. <https://d.wanfangdata.com.cn/patent/CN111908922A> [P/OL]. 2020-08-06].
- [51] 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.
- [52] HU W, ZHANG G, LEI Y, et al. Mechanical and thermal properties of $\delta\text{-RE}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (RE= Yb, Lu) [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, 20(2): 833-841.
- [53] WU J, WEI X Z, PADTURE N P, et al. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(12): 3031-3035.
- [54] OPILA E J. Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*

- ety, 2003, 86(8): 1238-1248.
- [55] KLEMM H. Silicon nitride for high-temperature applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(6): 1501-1522.
- [56] PAN L, HE L, NIU Z, et al. Corrosion behavior of ytterbium hafnate exposed to water-vapor with $\text{Al}(\text{OH})_3$ impurities[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(2): 612-620.
- [57] STEINKE T, SEBOLD D, MACK D E, et al. A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7): 2287-2295.
- [58] LIU J, ZHANG L, LIU Q, et al. Calcium-magnesium-aluminosilicate corrosion behaviors of rare-earth disilicates at 1400 °C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(15/16): 3419-3428.
- [59] ZHANG G H, ZHANG J, WANG J Y. Synthesis and characterization of ytterbium oxide: a novel CMAS-resistant environmental barrier coating material[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, 106(1): 621-631.
- [60] HE L, PAN L, ZHOU W, et al. Thermal corrosion behavior of $\text{Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ ceramics exposed to calcium-ferrum-alumina-silicate (CFAS) at 1400 °C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(9): 4114-4123.
- [61] HE L, PAN L, ZHOU W, et al. Corrosion behavior of $\text{Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ ceramics exposed to calcium-ferrum-alumina-silicate (CFAS) coupled with water vapor at 1400 °C [J]. *Corrosion Science*, 2023, 214: 110954.

收稿日期: 2023-12-08; 修订日期: 2024-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(52102122); 航空科学基金项目(2022Z0560M4001)

通讯作者: 李杨(1987—), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 陶瓷材料, 碳基复合材料, 电磁波吸收材料, 联系地址: 湖南省长沙市中南大学粉末冶金研究院(410083), E-mail: liyong_csu@126.com

(责任编辑: 王俊丽)