

稀土钽酸盐(RETaO₄)高熵陶瓷的制备与热学性能研究

朱嘉桐, 楼志豪, 张萍, 赵佳, 孟轩宇, 许杰, 高峰

(西北工业大学 材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 采用固相法制备了三种具有单斜结构的单相固溶体稀土钽酸盐高熵陶瓷(Nd_{1/6}Sm_{1/6}Eu_{1/6}Gd_{1/6}Dy_{1/6}Ho_{1/6})TaO₄(6RETaO₄)、(Nd_{1/5}Sm_{1/5}Eu_{1/5}Gd_{1/5}Dy_{1/5})TaO₄(5RETaO₄)和(Nd_{1/4}Sm_{1/4}Eu_{1/4}Gd_{1/4})TaO₄(4RETaO₄)。扫描透射电子显微镜-X射线能谱(STEM-EDS)的分析表明掺杂的稀土元素分布均匀。通过扫描电子显微镜(SEM)观察到由四方-单斜的二级铁弹相变形成的铁畴。热膨胀测试表明 RETaO₄ 高熵陶瓷在 1200 °C 以下具有良好的热稳定性, 其中 6RETaO₄ 的热膨胀系数可以达到 $9.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1200 °C)。由于高熵效应带来的声子散射增加, RETaO₄ 高熵陶瓷具有较低的晶格热导率($2.98 \sim 1.23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 100~1000 °C), 并且表现出良好的力学性能(6RETaO₄, 9.97 ± 2.2 GPa), 是潜在的下一代热障涂层材料。

关键词: 热障涂层; 稀土钽酸盐; 高熵陶瓷; 热学性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Thermal Properties of Rare Earth Tantalates (RETaO₄) High-entropy Ceramics

ZHU Jiatong, LOU Zhihao, ZHANG Ping, ZHAO Jia, MENG Xuanyu, XU Jie, GAO Feng

(State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Single-phase solid solution monoclinic structure high-entropy tantalates (Nd_{1/6}Sm_{1/6}Eu_{1/6}Gd_{1/6}Dy_{1/6}Ho_{1/6})TaO₄(6RETaO₄), (Nd_{1/5}Sm_{1/5}Eu_{1/5}Gd_{1/5}Dy_{1/5})TaO₄(5RETaO₄), (Nd_{1/4}Sm_{1/4}Eu_{1/4}Gd_{1/4})TaO₄(4RETaO₄) were prepared by solid state method. STEM-EDS result shows the rare earth elements are uniformly distributed without segregation. The ferroelastic domain observed through SEM derived from the second ferroelastic phase transition. The thermal expansion experiment suggests the good thermal stability below 1200 °C, where the thermal expansion coefficient of 6RETaO₄ reaches $9.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 1200 °C. Due to the increase of phonon scattering derived from high-entropy effect, RETaO₄ ceramics exhibit lower intrinsic thermal conductivity ($2.98 \sim 1.23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 100~1000 °C) and enhanced mechanical properties (6RETaO₄, 9.97 ± 2.2 GPa), which indicates that it is a potential material for thermal barrier coatings.

Key words: thermal barrier coating; rare earth tantalate; high-entropy ceramics; thermal property

热障涂层(Thermal barrier coatings, TBCs)是一种用来保护燃气轮机和航空发动机金属基底的材料,

收稿日期: 2020-08-05; 收到修改稿日期: 2020-09-14; 网络出版日期: 2020-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(51702259, 52072301); 陕西省基础研究计划(2019JM-432)

National Natural Science Foundation of China (51702259, 52072301); Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province (2019JM-432)

作者简介: 朱嘉桐(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhujiatong@mail.nwpu.edu.cn

ZHU Jiatong(1997-), male, Master candidate. E-mail: zhujiatong@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 许杰, 副教授. E-mail: xujie@nwpu.edu.cn

XU Jie, associate professor. E-mail: xujie@nwpu.edu.cn

具有较低热导率、高温稳定性以及抗腐蚀性^[1-3]。氧化钇稳定的氧化锆(Yttria stabilized zirconia, YSZ)是应用最广泛的热障涂层材料,与合金基底具有相近的热膨胀系数、较低热导率和优异的力学性能^[4-5]。但是,在降温过程中 ZrO₂ 会发生四方→单斜的相变,使得 YSZ 的使用温度一般不超过 1200 °C。YSZ 独特的铁弹相变,使其具有优异的力学性能,至今还在广泛应用。因此,寻找新型具有铁弹性的热障涂层材料代替 YSZ 成为新的研究热点。有研究表明,RETaO₄(其中 RE 为 Y, Nd~Er)是一种潜在的热障涂层材料,具有良好的热稳定性,较高的热膨胀系数,并且存在高温四方相到低温单斜相二级铁弹相变^[6-8]。然而,RETaO₄ 的热导率(3.94~1.26 W·m⁻¹·K⁻¹, 100~900 °C)相比于 YSZ (3.02~2.38 W·m⁻¹·K⁻¹, 100~900 °C)还有待降低。

“高熵”是近年来设计材料组分的一种新概念,是指 4 种或 4 种以上的元素以等摩尔或近等摩尔形成的多组元单相固溶体^[9-12]。最初高熵应用在合金领域,与传统合金相比,高熵合金表现出优异的力学性能、抗腐蚀性和热稳定性等^[13]。2015 年 Rost 等^[14]首次报道了高熵氧化物陶瓷,之后研究人员相继开发了碳化物^[15]、硼化物^[16]、氮化物^[17]和其他氧化物^[18]等高熵陶瓷。高熵陶瓷由于巨大的晶格畸变,热导率显著降低,这使得高熵理念可以应用于新一代热障涂层的设计。Li 等^[19]制备的稀土锆酸盐(RE₂Zr₂O₇)高熵陶瓷(RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y)在 300~1200 °C 范围的热导率可以降低至 1 W·m⁻¹·K⁻¹ 以下。Wright 等^[20]制备了 9 种不同组分的氧化物(AO_{2-δ}, A=Hf, Zr, Ce, Y, Yb)高熵陶瓷,以其巨大的晶格畸变造成声子散射增加,每种组分陶瓷的热导率都低于 8YSZ 陶瓷。Zhou 等^[21]通过大气等离子喷涂制备的(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})₂Zr₂O₇ 稀土锆酸盐热障涂层,以其较高的热膨胀系数和较慢的扩散速率表现出优异的热稳定性。Ren 等^[22]制备的五元萤石结构稀土锆酸盐高熵陶瓷((Sm_{0.2}Eu_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Lu_{0.2})₂Zr₂O₇)在室温下具有极低的热导率(0.86 W·m⁻¹·K⁻¹)。

本研究通过固相法制备(Nd_{1/6}Sm_{1/6}Eu_{1/6}Gd_{1/6}Dy_{1/6}Ho_{1/6})TaO₄(6RETaO₄)、(Nd_{1/5}Sm_{1/5}Eu_{1/5}Gd_{1/5}Dy_{1/5})TaO₄(5RETaO₄)和(Nd_{1/4}Sm_{1/4}Eu_{1/4}Gd_{1/4})TaO₄(4RETaO₄)三个组分高熵陶瓷,研究了不同高熵组分的结构、微观形貌和热学性能,并探讨了性能发生变化的微观机制。

1 实验方法

1.1 RETaO₄ 高熵粉体的制备

实验所用的原料粉体有 RE₂O₃ (RE=Nd, Sm, Eu,

Gd, Dy, Ho)及 Ta₂O₅(>99.9%, 上海乃欧纳米科技有限公司)。按化学计量比称量原料粉体,在无水乙醇中将粉体分散球磨 24 h,干燥后的粉体在 1300 °C 下煅烧 5 h 得到 RETaO₄ 高熵粉体。

1.2 RETaO₄ 高熵陶瓷的制备

在得到的高熵稀土钽酸盐粉体中加入适量聚乙烯醇(PVA)进行造粒,在 10 MPa 下保压 60 s 得到生坯体,再将生坯体在 500 °C 下保温 2 h 排胶后,在 1500 °C 下烧结 10 h 得到 RETaO₄ 高熵陶瓷。

1.3 RETaO₄ 高熵陶瓷性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 DISCOVER A25, Bruker, Germany)分析 RETaO₄ 高熵陶瓷的相结构。利用阿基米德排水法测试陶瓷的体积密度,根据 X 射线衍射结果计算得到的理论密度及气孔率如表 1 所示。采用对结构更敏感的拉曼光谱仪(Renishaw Invia, Renishaw, Germany)对晶体结构进一步探究,激发波长为 514 nm,聚焦半径为 1 μm。采用扫描电子显微镜(Gemini SEM 500, Carl Zeiss, Germany)观察陶瓷的微观形貌,观察之前对样品进行热腐蚀(1400 °C 下保温 1 h)。利用透射电子显微镜(Talos F200X, Thermo Scientific, USA)进一步分析样品的结构和成分。采用高温热膨胀仪(Netzsch, TMA 402 F3, Bavaria, Germany)测试陶瓷的热膨胀系数,样品的尺寸为 6 mm×6 mm×25 mm,测试范围是 30~1200 °C,升温速率为 5 °C/min。采用激光热导仪(LFA1000, Linseis, Germany)测试陶瓷的热扩散系数,样品尺寸为 Φ12.7 mm×1.5 mm。为了减小热辐射的影响,测试之前在样品表面覆盖一层石墨。测试温度范围 100~1000 °C,每 100 °C 取一个点,测试三次取平均值。材料的热导率(k)由公式(1)计算得到:

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

其中, C_p 是等压比热容,由杜隆-柯普定律根据陶瓷的摩尔比组成计算得到; ρ 是样品的体积密度,考虑到气孔的影响,致密陶瓷的热导率(k_0)由公式(2)计算得到^[23]:

$$\frac{k}{k_0} = 1 - \frac{4}{3}\phi \quad (2)$$

表 1 RETaO₄ 高熵陶瓷的理论密度、实测密度、气孔率及平均晶粒尺寸

Table 1 Theoretical density, experimental density, porosity, and average grain size of high-entropy tantalates

Sample	$\rho_{\text{thr}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{exp}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Porosity/%	$d_{\text{grain}}/\mu\text{m}$
4RETaO ₄	8.593	8.441	1.77	2.96
5RETaO ₄	8.735	8.597	1.58	6.63
6RETaO ₄	8.983	8.758	2.50	3.29

其中, ϕ 是气孔率。

通过显微硬度压痕测试仪 (LECO-AMH43, LECO Corporation, USA) 测试维氏硬度(HV), 其中 HV 通过下述公式计算^[24]:

$$HV = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (3)$$

其中, $F=9.8$ N, d 是凹痕对角线的长度。为了尽量消除误差, 每个样品进行 6 次测试取平均值。

2 结果与讨论

2.1 RETaO₄ 高熵陶瓷的相结构

图 1(a, b)是 RETaO₄ 高熵陶瓷的 XRD 图谱, 可以看出制备的高熵陶瓷均具有体心单斜结构(空间群: I2(5)), 且无第二相。由图 1(b)可以看出, XRD 的 ($\bar{1}21$)和(121)峰随着固溶组元的增多, 逐渐向右偏移。这是由于固溶组元的平均稀土离子半径逐渐减小导致的(表 2), 说明高熵组分掺杂的均匀性。表 2 是由 XRD 计算得到的 RETaO₄ 高熵陶瓷的具体结构信息, 随着平均稀土离子半径的减小, 晶格常数也逐渐减小。

为了进一步证实高熵陶瓷结构中稀土离子的均

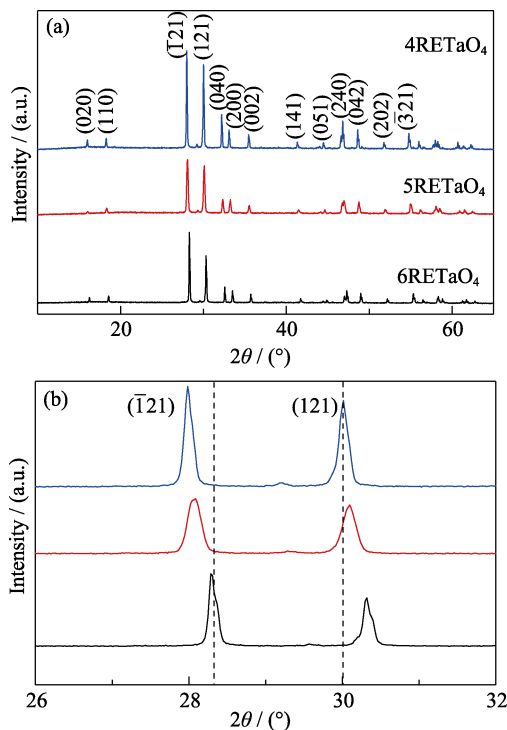


图 1 在 1500 °C 下烧结 10 h 得到的 RETaO₄ 高熵陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of high-entropy RETaO₄ ceramics after sintering at 1500 °C for 10 h

(a) $2\theta=10^\circ-65^\circ$; (b) The main peak patterns of ($\bar{1}21$) and (121)

表 2 稀土高熵钽酸盐晶体结构信息及掺杂稀土离子平均半径

Table 2 Detail structure information of high-entropy RETaO₄ ceramics and the average radii of doped rare-earth ions

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$	$r_{\text{RE}^{3+}}/\text{nm}$
4RETaO ₄	0.544	1.112	0.508	95.65	10.767
5RETaO ₄	0.542	1.108	0.508	95.64	10.668
6RETaO ₄	0.537	1.099	0.504	95.57	10.581

匀性, 采用对结构更敏感的拉曼光谱进行测试, 图 2 中的拉曼光谱显示出相同规律。通常单斜结构的 RETaO₄ 的拉曼峰来自于 RE-O 和 Ta-O 化学键的振动^[25], 不同半径的稀土离子会影响化学键的长短, 从而影响拉曼峰的峰位。图 2 中在 514 nm 光源激发下的拉曼峰位证实 RETaO₄ 高熵陶瓷具有单相的体心单斜结构。由于高熵组分中多种稀土离子分布均匀, 使得平均化学键长与平均稀土离子半径相对应, 图 2 显示高熵组分拉曼峰位也随着平均稀土离子半径的增大而发生红移。

STEM-EDS(图 3)结果表明固溶元素分布均匀, 未看到明显的聚集现象, 这与前述结构表征结果一致。图 4 是三种组分高熵的透射电镜图谱, 三种组分高熵陶瓷的高分辨图都显示出明显的晶格条纹, 6RETaO₄ 的(0 $\bar{2}0$)和(1 $\bar{1}0$)晶面间距分别是 0.516、0.453 nm, 5RETaO₄的(020)和(110)晶面间距分别是 0.560、0.452 nm, 4RETaO₄的(002)和(200)晶面间距分别是 0.251 和 0.268 nm, 这些结果都与 XRD 结果(4RETaO₄, 0.556 nm(0 $\bar{2}0$), 0.487 nm(1 $\bar{1}0$)), (5RETaO₄, 0.554 nm(020), 0.485 nm(110)), (6RETaO₄, 0.1251 nm(002), 0.267 nm(200))相对应。选区花样显示三种高熵组分都具有相同的单斜结构。

上述结果表明通过熵驱动成功制备了三种不同组分高熵的单相固溶体, 并且掺杂的稀土元素均匀分布。5RETaO₄ 的晶体结构示意图如图 5 所示, 其

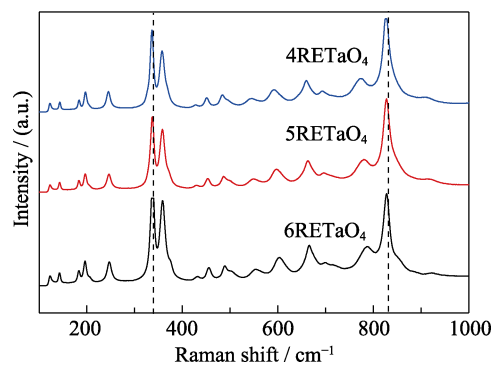


图 2 RETaO₄ 高熵陶瓷的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of high-entropy RETaO₄ ceramics

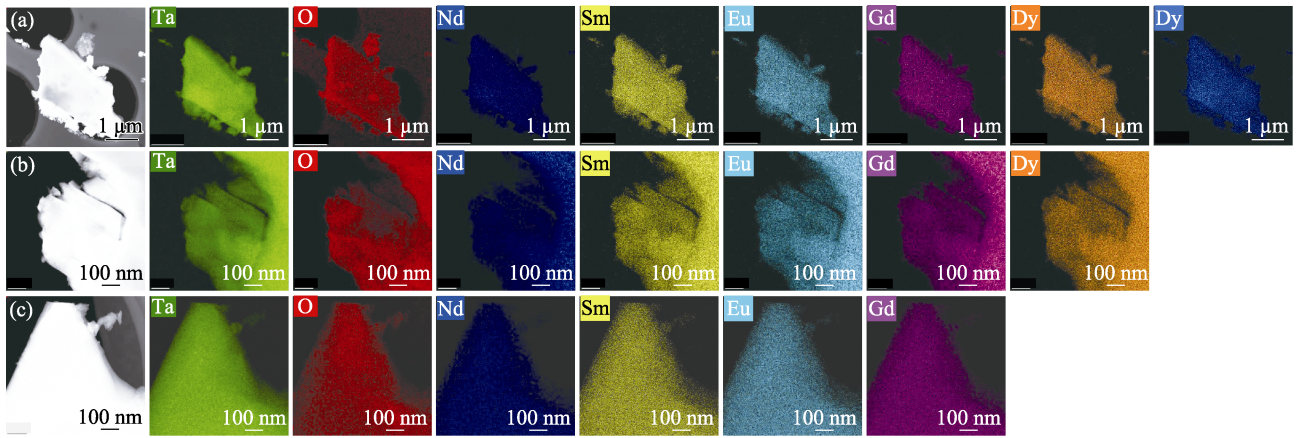


图 3 RETaO₄ 高熵陶瓷的 STEM-EDS 图谱
Fig. 3 STEM-EDS of high-entropy tantalates
(a) 6RETaO₄; (b) 5RETaO₄; (c) 4RETaO₄

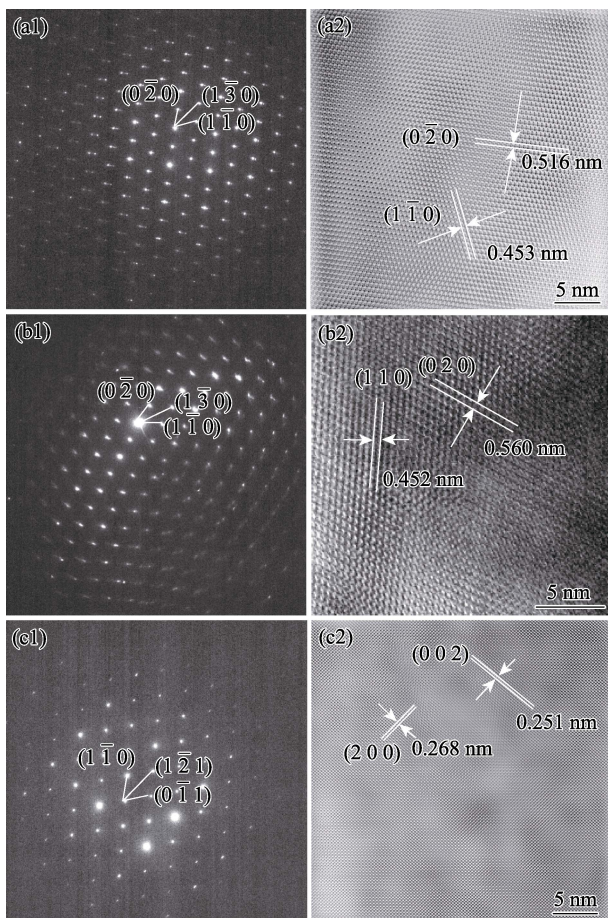


图 4 (a1)4RETaO₄、(b1)5RETaO₄ 和(c1)6RETaO₄ 的选区电子衍射花样; (a2)4RETaO₄、(b2)5RETaO₄ 和(c2)6RETaO₄ 的高分辨透射电镜照片
Fig. 4 SAED patterns of (a1) 4RETaO₄, (b1) 5RETaO₄ and (c1) 6RETaO₄; HRTEM images of (a2) 4RETaO₄, (b2) 5RETaO₄ and (c2) 6RETaO₄

中 O²⁻ 有 2 个占位位置, 都分布在 8f 位置上; Ta⁵⁺ 和稀土离子分布在 4e 位置上, 其中 Ta⁵⁺ 单独占位, 稀土离子在相同位置以相同的概率随机分布。不同稀

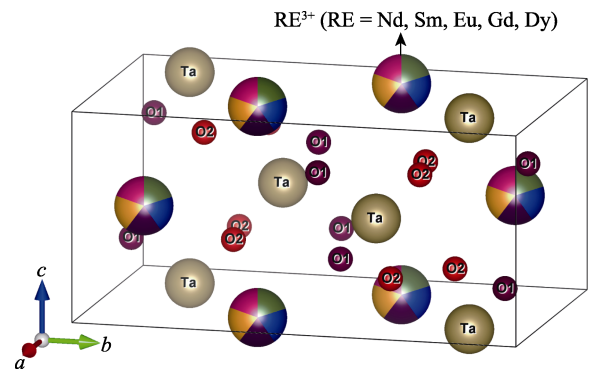


图 5 5RETaO₄ 的晶体结构示意图
Fig. 5 Schematic diagram of 5RETaO₄ crystal structure

土离子的 RE-O 键的长短不同, 造成晶格畸变及缺陷增多。

2.2 RETaO₄ 高熵陶瓷的微观结构

图 6 是 RETaO₄ 高熵陶瓷的扫描电镜照片, 可以看出晶粒排列紧密, 不存在明显的气孔。晶粒粒径大小如表 1 所示, 其中 5RETaO₄ 粒径较大, 这可能是在烧结过程中出现了过烧。显微形貌中可以观察到明显的铁弹畴, Wu 等^[26]认为形成这种铁弹畴的原因是两个相邻的晶粒由高温四方相转动形成低温铁弹单斜相的同时转动了一定的角度, 形成了不同取向的低温单斜铁弹相。YSZ 也存在类似的现象, 而外力会带来畴的重新取向, 导致 YSZ 具有很高的断裂韧性。铁弹性的转变在增加晶格畸变的同时, 也增加了声子散射。

2.3 RETaO₄ 高熵陶瓷的力学性能

RETaO₄ 高熵陶瓷的维氏硬度如表 3 所示。随着固溶组元的增多, 畸变程度增大, 其中 6RETaO₄ 的硬度最高, 达到(9.97±2.2) GPa。5RETaO₄ ((6.15±1.6) GPa)的硬度比其他两个高熵陶瓷都低, 这是由于晶

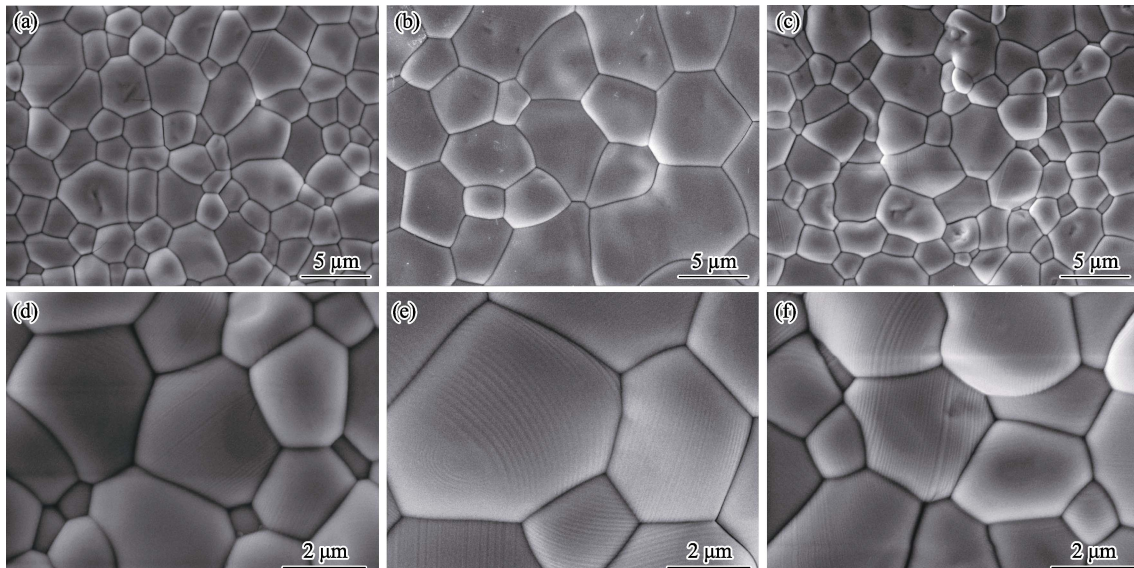


图 6 RETaO₄ 高熵陶瓷的扫描电镜照片
Fig. 6 SEM images of high-entropy tantalates
(a,d) 4RETaO₄; (b,e) 5RETaO₄; (c,f) 6RETaO₄

表 3 RETaO₄ 高熵陶瓷的维氏硬度
Table 3 HV hardness of high-entropy tantalates

Sample	HV/GPa
4RETaO ₄	(7.92±2.33)
5RETaO ₄	(6.15±1.60)
6RETaO ₄	(9.97±2.20)

粒尺寸较大导致的。一方面相变带来的铁弹畴会对力有滞后性, 另一方面多组元固溶阻碍了位错的运动及扩展^[27]。良好的力学性能可进一步促进钽酸盐高熵陶瓷在热障涂层中的应用。

2.4 RETaO₄ 高熵陶瓷的热学性能

由图 7 (a)可以看出, 三种组分的 RETaO₄ 高熵陶瓷在 0~1200 °C 热膨胀速率随着温度变化呈一条平滑的曲线, 证明三种高熵组分在 0~1200 °C 没有发生相变。热膨胀系数通常与晶体结合能和平均晶

格间距有关, 从表 2 可知, 6RETaO₄ 的晶胞最小, 从 Chen 等^[25]的研究结果可知晶胞越小, RETaO₄ 的键长越长, 键能越小, 所以相比于 5RETaO₄(9.05×10⁻⁶ K⁻¹, 1200 °C)和 4RETaO₄(8.96×10⁻⁶ K⁻¹, 1200 °C), 6RETaO₄ 表现出较大的热膨胀系数(9.25×10⁻⁶ K⁻¹, 1200 °C)。

图 8 是 RETaO₄ 高熵陶瓷的比热容、热扩散系数及热导率曲线。通常来说, 陶瓷材料的热导率主要由光子、电子和声子决定, 由于钽酸盐的电阻率较大, 所以可以认为电子对热导率的贡献较小。图 8(a)是总热扩散系数与温度的关系曲线, 可以看出热扩散系数在 100~700 °C 范围随着温度的升高逐渐降低, 在 700 °C 以上又有所升高, 这是由于在高温下光子热导逐渐增强, 即辐射热导的增加导致的。图 8(b)展示出由杜隆-柯普定律计算得到的定压热容也随温度升高而升高。图 8(c)显示总热导率与热扩散相同的变化规律。晶格本征的热导率相当于

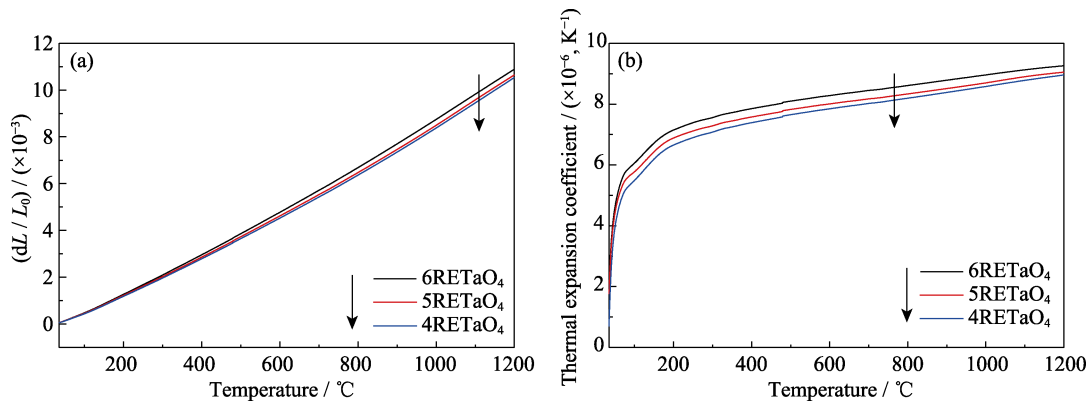
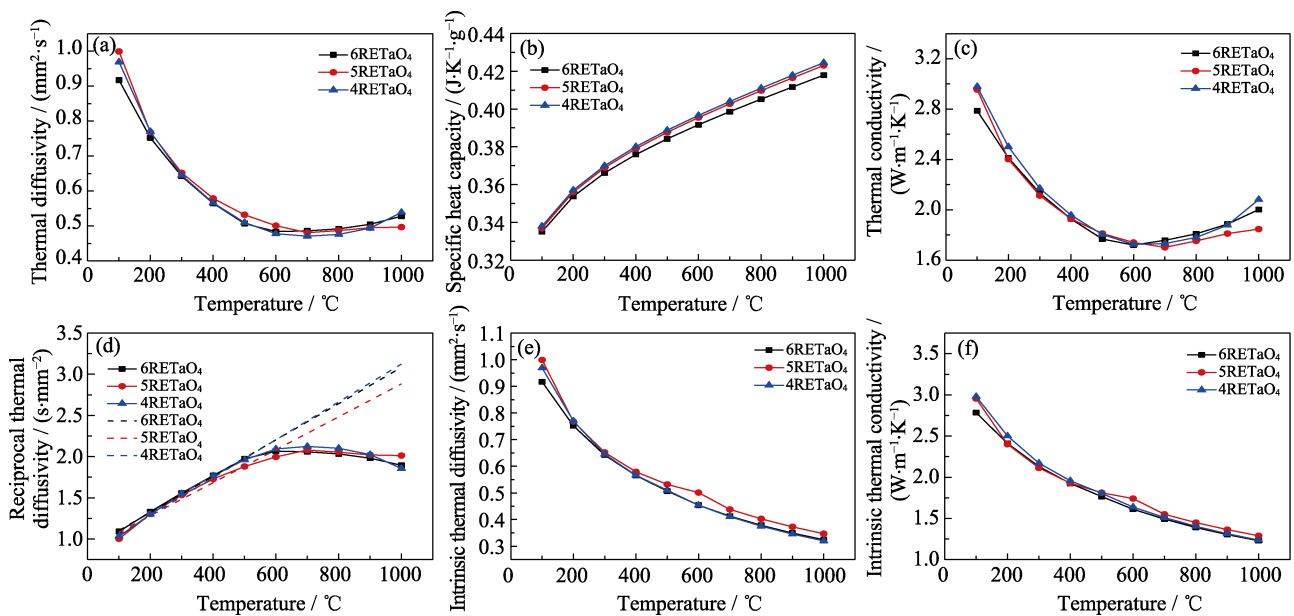


图 7 RETaO₄ 高熵陶瓷的热膨胀曲线
Fig. 7 Thermal expansion of high-entropy RETaO₄
(a) Thermal expansion rates; (b) Thermal expansion coefficients

图 8 RETaO₄ 高熵陶瓷的热性能曲线Fig. 8 Thermal properties of high-entropy RETaO₄

(a) Thermal diffusivity; (b) Constant pressure heat capacity; (c) Thermal conductivity; (d) Reciprocal thermal conductivity; (e) Intrinsic thermal diffusivity; (f) Intrinsic thermal conductivity

非谐振弹性波经过连续体进行的传播, 一般来说, 晶格本征的热扩散系数与温度的关系可由式(4)表示^[20]:

$$\frac{1}{\alpha} \sim \left(\frac{bCn^3}{\theta_D} \right) T + \left(D - \frac{1}{2}C \right) \quad (4)$$

其中, θ_D 是德拜温度, n 为原始晶胞的原子数, $b \approx 2$, C 和 D 是线性拟合时的常数。由此可知, 晶格本征热扩散系数的倒数应该与温度成线性关系。由图 8(d) 可以看出, 500 °C 以下热扩散倒数随温度线性增加, 500 °C 以上热辐射的增强使得其偏离。为了消除热辐射的影响, 用 100~500 °C 的热扩散倒数得到的线性方程去拟合 600~1000 °C 的数据, 得到的曲线如图 8(d) 中的虚线所示。拟合得到的晶格热扩散系数如图 8(e), 晶格热扩散随着温度的升高而降低, 这是由于随着温度的升高, 声子-声子之间的散射增强所致。晶格热导率表现出相同的规律, 在 100~1000 °C 范围内热导率为 $2.98 \sim 1.23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。相比于 5RETaO₄ ($2.95 \sim 1.29 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 100~1000 °C) 和 4RETaO₄ ($2.98 \sim 1.24 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 100~1000 °C), 6RETaO₄ 的热导率较低 ($2.78 \sim 1.23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 100~

1000 °C)。这是由于 6RETaO₄ 中固溶稀土组元半径方差最大(2.97%); 而 4RETaO₄ 中(去掉了与 Nd³⁺ 半径差最大的 Dy³⁺ 与 Gd³⁺) 稀土组元的半径方差最小, 仅有 1.92%。随着半径方差增大, 畸变程度不断增大, 对声子散射也有所增加, 这就降低了 6RETaO₄ 的热导率。值得注意的是 5RETaO₄ 的热导率较其他两个组分偏高, 这是由于其晶粒尺寸较大。一般来说, 晶格热导率可以表示为:

$$k = \frac{1}{3} \cdot C_p \cdot v_m \cdot l \quad (5)$$

其中, l 是声子的平均自由程, v_m 是声速。在低温时平均自由程一般会扩展到晶粒大小, 且晶粒尺寸较大大会减少晶界散射, 最终造成 5RETaO₄ 晶格热导率的偏高。

如表 4 所示, 相比于单组元稀土钽酸盐的热导率^[25], 6RETaO₄ 的热导率在低温段 ($2.78 \sim 1.61 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 100~600 °C) 显著降低, 高温段 ($1.49 \sim 1.30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 700~900 °C) 与单组元 EuTaO₄ ($1.48 \sim 1.26 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 700~900 °C) 和 GdTaO₄ ($1.51 \sim 1.28 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 700~900 °C) 相差不大, 低于其他单组元 RETaO₄, 且低于 YSZ^[5] 的热导率, 这说明 RETaO₄ 高熵陶瓷可以作为下一代的热障涂层材料。

表 4 6RETaO₄ 与单组元稀土钽酸盐和 YSZ 热导率(100~900 °C)对比Table 4 Thermal conductivity of 6RETaO₄, single rare earth tantalates, and YSZ (100~900 °C)

Material	6RETaO ₄	NdTaO ₄	SmTaO ₄	EuTaO ₄	GdTaO ₄	DyTaO ₄	HoTaO ₄	YSZ
Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	2.78~1.30	3.41~1.75	2.70~1.45	3.23~1.26	3.94~1.28	3.45~1.80	3.35~1.47	3.02~2.38

3 结论

采用固相法制备了三种 RETaO₄ 高熵陶瓷, 所制备的陶瓷具有单相单斜结构, 晶粒排列紧密, 气孔率小于 3%。XRD、TEM 及拉曼光谱表明掺杂的稀土组元在晶格中均匀分布。SEM 结果显示 RETaO₄ 高熵陶瓷具有四方-单斜二级铁弹相变形成的铁弹畴。铁弹畴的存在与多组元固溶强化使 6RETaO₄ 具有较好的力学性能((9.97±2.2) GPa)。热膨胀性能测试结果显示在熵的作用下, 三种稀土高熵组分都具有良好的热稳定性。由于高熵带来的晶格畸变造成声子-声子散射的增加, RETaO₄ 高熵陶瓷表现出较低的热导率(2.98~1.23 W·m⁻¹·K⁻¹, 100~1000 °C), 有望成为新一代热障涂层材料。

参考文献:

- [1] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 2002, **296**(5566): 280–284.
- [2] CAO X Q, VASSEN R, STOVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(1): 1–10.
- [3] RACEK O, BEMDT C C. Mechanical property variations within thermal barrier coatings. *Surface Coating Technology*, 2007, **202**(2): 362–369.
- [4] FENG J, REN X R, WANG X Y, *et al.* Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia. *Scripta Materialia*, 2012, **66**(1): 41–44.
- [5] ZHAO M, REN X R, YANG J, *et al.* Thermo-mechanical properties of ThO₂-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ for thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 2016, **42**(1): 501–508.
- [6] ZHENG Q, WU F S, CHEN L, *et al.* Thermophysical and mechanical properties of YTaO₄ ceramic by niobium substitution tantalum. *Materials Letters*, 2020, **268**: 127586.
- [7] SHIAN S, SARIN P, GURAK M, *et al.* The tetragonal-monoclinic, ferroelastic transformation in yttrium tantalate and effect of zirconia alloying. *Acta Materialia*, 2014, **69**: 196–202.
- [8] WANG J, CHONG X Y, ZHOU R, *et al.* Microstructure and thermal properties of RETaO₄ (RE= Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials. *Scripta Materialia*, 2017, **126**: 24–28.
- [9] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6**(5): 299–303.
- [10] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S, *et al.* High-entropy ceramics. *Nature Reviews Materials*, 2020, **5**(4): 295–309.
- [11] 顾俊峰, 邹冀, 张帆, 等. 高熵陶瓷材料研究进展. 中国材料研究进展, 2019, **38**(9): 855–865.
- [12] CHEN L, WANG K, SU W T, *et al.* Research progress of transition metal non-oxide high-entropy ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(7): 748–758.
- [13] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 2017, **122**: 448–511.
- [14] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8485.
- [15] YAN X L, CONSTANTIN L, LU Y F, *et al.* (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**(10): 4486–4491.
- [16] LIU D, LIU H H, NING S S, *et al.* Synthesis of high-purity high-entropy metal diboride powders by boro/carbothermal reduction. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(12): 7071–7076.
- [17] JIN T, SANG X H, UNOCIC R R, *et al.* Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy. *Advanced Materials*, 2018, **30**(23): 1707512.
- [18] BRAUN J L, ROST C M, LIM M, *et al.* Charge-induced disorder controls the thermal conductivity of entropy-stabilized oxides. *Advanced Materials*, 2018, **30**(24): 1805004.
- [19] LI F, ZHOU L, LIU J X, *et al.* High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8**(4): 576–582.
- [20] WRIGHT A J, WANG Q Y, HUANG C Y, *et al.* From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: a case study of fluorite oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(54): 2120–2129.
- [21] ZHOU L, LI F, LIU J X, *et al.* High-entropy thermal barrier coating of rare-earth zirconate: a case study on (La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})₂Zr₂O₇ prepared by atmospheric plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(15): 5731–5739.
- [22] REN K, WANG Q K, SHAO G, *et al.* Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating. *Scripta Materialia*, 2020, **78**: 382–386.
- [23] SCHLICHTING K W, PADTURE N P, KLEMENS P G. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia. *Journal of Materials Science*, 2001, **36**(12): 3003–3010.
- [24] EVANS A G, CHARLES E A. Fracture toughness determinations by indentation. *Journal of the American Ceramic Society*, 1976, **59**(7/8): 371–372.
- [25] CHEN L, HU M Y, WU P, *et al.* Thermal expansion performance and intrinsic lattice thermal conductivity of ferroelastic RETaO₄ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(8): 4809–4821.
- [26] WU P, CHEN L, CHEN W, *et al.* Investigation on microstructures and thermo-physical properties of ferroelastic (Y_{1-x}Dy_x)TaO₄ ceramics. *Materialia*, 2018, **4**: 478–486.
- [27] LAI C H, LIN S J, YEH J W, *et al.* Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings. *Surface Coating Technology*, 2006, **201**(6): 3275–3280.