

引文格式: 罗学维, 徐春辉, 段帅帅, 等. 高熵热障涂层陶瓷材料研究进展[J]. 航空制造技术, 2022, 65(3): 82-91.

LUO Xuewei, XU Chunhui, DUAN Shuaishuai, et al. Research progress of high-entropy thermal barrier coatings ceramic materials[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(3): 82-91.

高熵热障涂层陶瓷材料研究进展*

罗学维¹, 徐春辉², 段帅帅¹, 黄 烁¹, 靳洪允¹

(1. 中国地质大学(武汉), 武汉 430074;

2. 贵阳航发精密铸造有限公司, 贵阳 550000)

[摘要] 随着军事和科技的发展,热障涂层应用技术已成为现代国防尖端技术中最重要的技术之一。而高熵热障涂层陶瓷材料具有高温相稳定性、超低热导率、耐腐蚀性强、热膨胀系数和断裂韧性较高等优点,可为高温合金基底提供良好的热防护,在航空航天、航海和核能等领域有重要的应用前景。对国内外已报道的高熵热障涂层陶瓷候选材料进行系统性分类总结,重点介绍了新型高熵热障涂层陶瓷材料的设计方法、结构类型及其性能特征,为高熵陶瓷在热障涂层材料领域的发展和应用思路。

关键词: 热障涂层; 高熵陶瓷; 材料设计; 热物理性能; 力学性能

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2022.03.082



罗学维

博士研究生,研究方向为新型热障涂层及应用。

热障涂层(Thermal barrier coatings, TBCs)是应用于航空发动机高温合

金叶片上的耐热陶瓷涂层,具有复杂的物理化学性质,沉积在高温合金表面,可保护基底免受高温、氧化和腐蚀等侵害,以提高其使用温度^[1-5]。热障涂层材料的选择有严格的要求:高熔点,在室温和使用温度区间内没有相变,热导率低,耐腐蚀,与基底材料有相近的热膨胀系数且结合强度大,涂层微孔结构的烧结速率低等^[6-10]。氧化钇稳定化的氧化锆(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)作为经典的热障陶瓷材料已诞生近半个世纪,然而YSZ材料在1170℃以上容易发生相变^[11-13],已不能满足当今高推重比航空发动机的发展需求。人们正努力研究能在更高温度下使用和可替代YSZ的新型热障涂层材料。

2004年,高熵合金概念由叶均蔚教授^[14-15]首次提出。2015年,一种盐岩结构的高熵陶瓷(High-entropy ceramics, HECs)^[16-17]被首次

报道。如今,在不同应用领域有巨大潜力的各种结构类型的新型高熵陶瓷陆续被研究者们成功合成。高熵陶瓷是一种多主元高熵合金化设计的单相陶瓷体系,换言之,体系中核心元素的摩尔比是等量化(或近等量化)设计的,即不区分主次元,去中心化设计思想。随着高熵陶瓷中主元数目的增加,材料组合数呈指数增长,这为材料优化设计提供了更高的自由度。为获得超低热导率、较大热膨胀系数和优异机械性能而不牺牲其他性能的新型热障涂层陶瓷材料,高熵合金化设计为其提供了新的视角。本研究将从高熵热障涂层陶瓷材料的组成设计、结构类型、性能特征等角度进行阐述。

1 高熵热障涂层陶瓷材料组成设计

1.1 设计路线

高熵热障涂层陶瓷材料以原有

*基金项目:国家重点研发计划(2019YFA0708401);湖北省重大科技创新项目(2019AA004)。

材料的结构为基础,在特殊原子占位上引入局部高熵设计,使得材料的某些性能因高熵设计得以改善,从而更好地满足热障涂层使用要求。高熵热障涂层陶瓷材料虽具有更丰富的组合类型和更诱人的性能特征,但其组合数据库过于庞大和复杂,很难从试验角度逐一进行材料验证。为提高材料筛选效率,增强试验可行性和科学性,更快更大概率获得性能卓越的新型高熵热障涂层陶瓷材料,一般采用高通量优选计算的方法对数据库进行降容,以获得满足试验条件的最优解。如图1所示,首先,从 m 种元素中选择 n 种作为主元组合形成 n 元高熵陶瓷数据库A;然后以元素的熔点、氧化态、原子质量、离子半径、电负性、第一电离能等基础数据为出发点,以这些因素对材料性能的影响关系为理论依据,进行筛选计算,获得降容后的高熵组合数据库B,从性能优劣上进行高低排序选择出最优组合用于试验验证。这种性能优劣对于热障涂层陶瓷材料来说,主要集中在相稳定性^[18]、热稳定性^[19]、热膨胀性^[20]、热导率^[21]、断裂韧性^[22]、抗腐蚀性^[23]等方面。若新设计的高熵热障涂层陶瓷粉体组合库C的试验性能优异,则进一步进行涂层验证试验,直到这种新设计的高熵热障涂层陶瓷材料满足新一代航空发动机的性能要求为止。

1.2 烧绿石型材料组成设计实例

研究表明, $A_2B_2O_7$ (A位为VIII次配位+3价阳离子, B位为VI次配位+4价阳离子)烧绿石型陶瓷材料是极有潜力的热障涂层候选材料之一^[24-28]。根据图1的设计思路,本文以 $A_2B_2O_7$ 为例,以提高材料综合热物理性能为设计目标,简要讨论了烧绿石型高熵热障涂层陶瓷材料的组成设计过程。

对于 $A_2B_2O_7$ 体系,在常温常压下其晶体结构主要与其阳离子半径比值(r_A^{3+}/r_B^{4+})有关^[29-30]。Sohn

等^[31]认为,当阳离子半径比符合 $1.46 \leq r_A^{3+}/r_B^{4+} \leq 1.78$ 时,形成稳定烧绿石结构。为了计算的准确性和统一性,离子半径参数选取香农(Shannon)离子半径^[32]是至关重要的。Shannon离子半径综合考虑了氧化态、配位数和电子自旋状态等因素,比戈尔德施密特(Goldschmidt)半径^[33]和鲍林(Pauling)半径^[34]更接近晶体的实际情况,因而被更多的研究者们所接受。

经初筛,A位可能的金属阳离子种类共有22种,分别为Am、Bi、Ce、Dy、Er、Eu、Fe、Gd、Ho、In、La、Lu、Nd、Pm、Pr、Sc、Sm、Tb、Tl、Tm、Y、Yb; B位可能的金属阳离子种类共有42种,分别为Am、Bk、C、Ce、Cf、Cm、Co、Cr、Fe、Ge、Hf、Ir、Mn、Mo、Nb、Ni、Np、Os、Pa、Pb、Pd、Po、Pr、Pt、Pu、Re、Rh、Ru、S、Se、Si、Sn、Ta、Tb、Tc、Te、Th、Ti、U、V、W、

Zr。

以五元高熵陶瓷设计为例,A位五元时共有1106028种组合数($C_{22}^5 \times C_{42}^1$); B位五元时共有18714696种组合数($C_{22}^1 \times C_{42}^5$), A、B位同时五元高熵设计共有22401491112种组合数($C_{22}^1 \times C_{42}^5$),此时的设计组合数量已超过224亿种。随着高熵主元元素种类数的不断增加,其高熵组合数将会更加庞大。因此,以性能需求为导向,以理论计算为依据,对庞大的高熵组合数据库进行快速而高效的筛选就显得十分必要。

为更贴近试验需求,排除一些具有放射性、高毒性和成本高昂的金属元素,对高熵组合数据库进行降容。经优选,A位备选元素有9种,分别为La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Y、Yb; B位备选元素有6种,分别为Zr、Ce、Ti、Hf、Nb、Ta。以烧绿石结构判据(r_A^{3+}/r_B^{4+})^[16-17]为理论指导,对

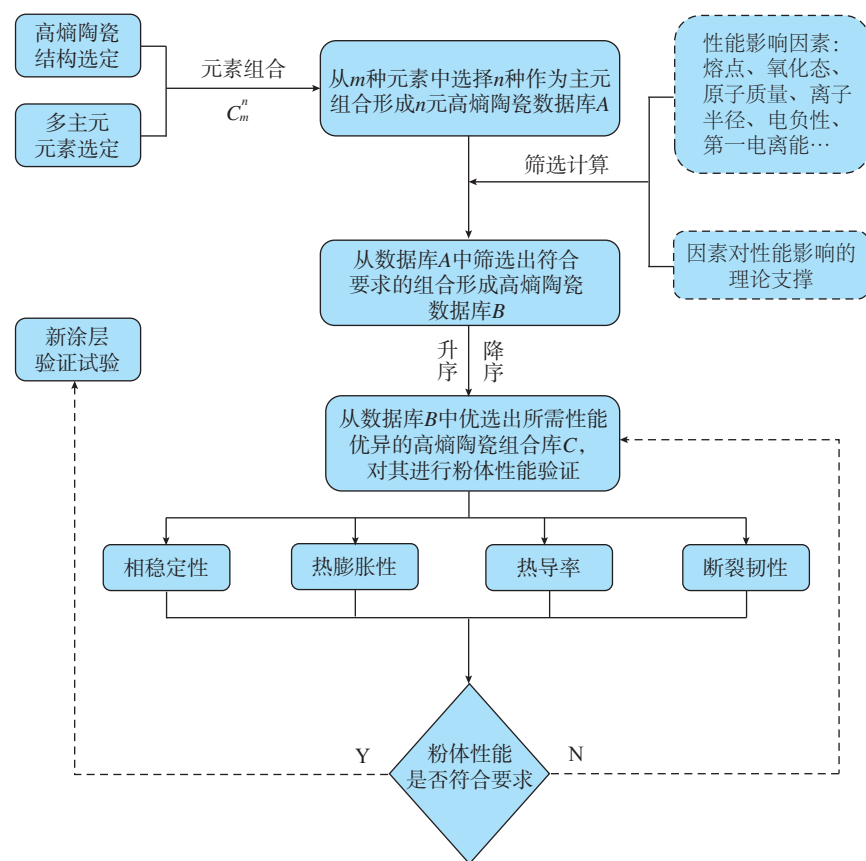


图1 高熵陶瓷组成成分高通量优选设计路线图

Fig.1 High throughput optimization design roadmap of high-entropy ceramic components

高熵组合数据库进行第2次降容,共获得1462种高熵组合。

为获得可能具备更高热膨胀系数的陶瓷材料,以热膨胀理论^[35]为指导进行计算和排序。理论上,材料的热膨胀系数与晶格能呈负相关^[36],晶格能与离子键强度呈正相关^[37],离子键强度与阴阳离子平均电负性差呈正相关^[38]。因此,可通过高熵陶瓷中阴阳离子平均电负性差的绝对值与热膨胀系数建立理论联系,从而达到预测高熵组合中某些类型的组合可能具备较高热膨胀系数的目的。计算表明,高熵钽酸盐组合系列的阴阳离子平均电负性差的绝对值相对较低,预示着高熵钽酸盐可能具有较高的热膨胀系数。昆明理工大学冯晶团队^[39]验证了高熵钽酸盐热障涂层陶瓷材料具有较高的热膨胀系数。

2 高熵热障涂层陶瓷材料的结构和主要类型

2.1 晶体结构

目前,绝大部分高熵热障涂层陶瓷材料中的高熵设计均以稀土元素为主,这是由于镧系元素具有原子尺寸差异小、性质相似的特点,更有利于形成稳定的单相固溶体,从而达到调控材料综合性能的目的。Jiang等^[40]通过计算原子尺寸差(δ)来初步判断高熵设计是否能够形成单相固溶体, δ 通常由等摩尔比的高熵元素的香农离子半径的标准差求得,其物理涵义是指各原子尺寸大小的波动幅度, $\delta < 6.5\%$ 被认为是判定可以形成单相固溶体的基本条件之一。文献已报道的高熵热障涂层陶瓷新材料主要集中在烧绿石型^[41-43]、缺陷萤石型^[44-48]、钙钛矿型^[49]、石榴石型^[50]、尖晶石型^[51]、独居石型^[52-53]和磁铅石型^[54]等结构类型。如表1所示,采用Vesta 3.5.7结晶学软件绘制了几种典型高熵热障涂层陶瓷材料晶体结构示意图,可以看出,在结

构上以立方相和单斜相较为常见,多呈现出较高的对称性。

2.2 主要类型

(1) 高熵稀土锆/钪酸盐。

高熵稀土锆酸盐陶瓷均具有良好的高温相稳定性、良好的抗烧蚀性以及超低的热导率,高熵稀土锆酸盐在诸多综合性能的组合上达到了较好的平衡。由于钪和锆在元素周期表中属同一主族,性质相似,容易形成类质同象,因此把高熵稀土锆酸盐和高熵稀土钪酸盐放在同类中阐述。由于RE位多主元高熵设计带来原子质量差和离子半径差的失配,以及化学键波动和局部晶格畸变造成声子散射中心的增加会直接导致声子平均自由程的降低,因此绝大部分高熵稀土锆酸盐可以实现超低的热导率。如Li等^[41]制备的高熵稀土锆酸盐($Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2}$)₂Zr₂O₇在300~1200℃热导率均低于1.0W/(m·K); Cong等^[48]合成的萤石型高熵稀土钪酸盐($Y_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2}$)₂Hf₂O₇的热导率低至0.73~0.93W/(m·K)。Zhao等^[44]制备的高熵稀土锆/钪酸盐($Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Lu_{0.25}$)₂(Zr_{0.5}Hf_{0.5})₂O₇在室温下的热导率为1.40W/(m·K)。目前,高熵稀土锆酸盐在改善材料热膨胀性能方面有明显的作用,但对于陶瓷断裂韧性的提升效果比较有限。如He等^[47]制备的萤石型稀土高熵锆酸盐Y₂(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})₂O₇的热膨胀系数达 $11.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ (1200℃),断裂韧性仅为1.27MPa·m^{1/2}。此外,由于高熵稀土锆酸盐断裂韧性较差,在热障涂层实际应用阶段可能表现不佳,目前的做法是将其与YSZ制备成双涂层使用以期克服缺陷。如Zhou等^[55]采用大气等离子喷涂将(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})₂Zr₂O₇高熵陶瓷(表层)与YSZ(内层)喷涂在镍基高温合金上制备了双层复合陶瓷涂层,热循环试验证明双涂层比单YSZ涂层具有更好的抗热震性。

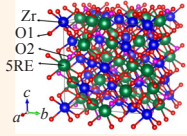
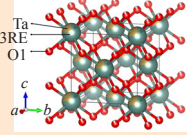
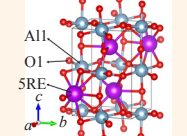
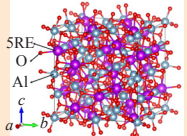
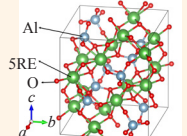
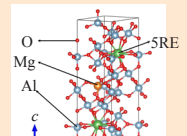
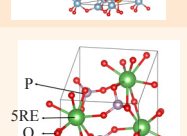
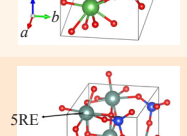
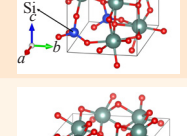
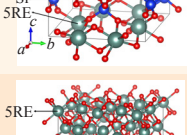
(2) 高熵稀土钽/铌酸盐。

由于钽/铌酸盐具备高熔点、铁弹增韧等特性,近年来,高熵稀土钽/铌酸盐作为热障涂层候选材料备受关注。Wang等^[39]合成高熵稀土钽酸盐($Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2}$)TaO₄的热导率为1.2W/(m·K),具有比8YSZ更高的断裂韧性(3.05MPa·m^{1/2})和更低的脆性指数(1.34μm^{-1/2}),热膨胀系数高达 $10.3 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。Zhu等^[56-57]制备了四元、五元、六元高熵稀土钽酸盐4RETaO₄、5RETaO₄和6RETaO₄(RE=Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho)和五元高熵稀土铌酸盐(Dy_{0.2}Y_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})₃NbO₇, SEM观察到高熵钽酸盐由四方-单斜的二级铁弹相变形成的铁弹畴,其中高熵钽酸盐6RETaO₄的热膨胀系数为 $9.25 \times 10^{-6} K^{-1}$ (1200℃),热导率为1.23W/(m·K)(1000℃),硬度为(9.97±2.2)GPa;高熵稀土铌酸盐5RE₃NbO₇的热膨胀系数为 $10.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ (1200℃),热导率为0.724W/(m·K)(25℃),断裂韧性为2.13MPa·m^{1/2},硬度为9.51GPa。Zhao等^[58]制备的高熵稀土钽/铌酸盐的热膨胀系数为 $10.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ (1200℃),硬度高达10.9~12.0GPa。上述研究表明,高熵稀土钽酸盐/铌酸盐在热障涂层领域有巨大的应用潜力。

(3) 高熵稀土铝酸盐。

稀土铝酸盐主要包括3种结构类型,钙钛矿型REAlO₃^[49]、石榴石型RE₃Al₅O₁₂^[50]和尖晶石型RE₄Al₂O₉^[51]。该系列材料应用于热/环境障涂层时主要受限于较低的热膨胀系数和较高的热导率,通过高熵设计可调控该性能缺陷。Zhao等^[49]制备的钙钛矿型高熵稀土铝酸盐($Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}$)AlO₃的热膨胀系数为 $9.02 \times 10^{-6} K^{-1}$ (RT~1200℃),室温下热导率为4.1W/(m·K),该材料可作为一种热障/环境障涂层候选材料。Chen等^[50]制备的石榴石型高熵稀土铝酸

表1 采用Vesta 3.5.7结晶学软件绘制的典型高熵热障涂层陶瓷材料晶体结构示意图
Table 1 Crystal structure diagram of typical high-entropy thermal barrier coating ceramics drawn by Vesta 3.5.7 crystallography software

类型	分子式	晶系	空间群	晶体结构
烧绿石型	$(5RE_{0.2})_2Zr_2O_7$	立方	Fd-3m	
缺陷萤石型	$(3RE_{1/3})_3TaO_7$	立方	Fm-3m	
钙钛矿型	$(5RE_{0.2})AlO_3$	斜方	Pbnm	
石榴石型	$(5RE_{0.2})_3Al_5O_{12}$	立方	Ia-3d	
尖晶石型	$(5RE_{0.2})_4Al_2O_9$	单斜	P2 ₁ /c	
磁铅石型	$(5RE_{0.2})MgAl_{11}O_{19}$	六方	P6-3mc	
独居石型	$(5RE_{0.2})PO_4$	单斜	P2 ₁ /c	
稀土正硅酸盐	$(5RE_{0.2})_2SiO_5$	单斜	P2 ₁ /c	
稀土二硅酸盐	$(5RE_{0.2})_2Si_2O_7$	单斜	C2/m	
稀土氧化物	$(5RE_{0.2})_2O_3$	立方	Ia-3	

盐($Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}$) $_3Al_5O_{12}$ 陶瓷材料的热膨胀系数为 $(8.54 \pm 0.29) \times 10^{-6} K^{-1}$ (673~1273K), 室温下热导率为 $3.81 W/(m \cdot K)$, 且 $1600^\circ C$ 保温18h晶粒从 $1.56 \mu m$ 生长到 $2.27 \mu m$, 晶粒生长速率极慢。Zhao等^[51]制备的尖晶石型高熵稀土铝酸盐($Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2}$) $_4Al_2O_9$ 的热膨胀系数为 $6.96 \times 10^{-6} K^{-1}$ (300~1473K), 热导率为 $1.50 W/(m \cdot K)$, 与 $Y_4Al_2O_9$ 和 $Yb_4Al_2O_9$ 相比, $RE_4Al_2O_9$ 高熵稀土铝酸盐的热膨胀系数存在各向异性。此外,磁铅石型高熵稀土铝酸盐在热障涂层领域的应用也受到关注。Zhu等^[54]制备的高熵稀土六铝酸盐 $REMgAl_{11}O_{19}$ (RE=La, Nd, Sm, Gd, Pr, Dy; M=Mg, Fe, Co, Ni, Zn)在热稳定性和红外辐射性能上有优异的表现。

(4) 高熵稀土硅酸盐。

Ren等^[59]制备的单斜相的四元高熵稀土正硅酸盐($Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4}$) $_2SiO_5$ 陶瓷材料,发现高熵稀土硅酸盐陶瓷的热膨胀系数低于所有单一成分稀土硅酸盐陶瓷材料,可能缘于稀土硅酸盐中特殊的声子行为。在稀土硅酸盐中存在两种具有不同格林艾森常数(Grüneisen constant)的声子,一种声子具有正的Grüneisen常数,有助于正的热膨胀;另一种声子具有负的Grüneisen常数,有助于负热膨胀。这表明,可以通过对具有这两种类型的正负相异常数的声子定制来对材料的热膨胀行为进行工程设计与调控。Chen等^[60]采用固相法制备了高熵稀土正硅酸盐($Yb_{0.25}Y_{0.25}Lu_{0.25}Er_{0.25}$) $_2SiO_5$ 陶瓷材料,发现该高熵陶瓷的热膨胀系数在3个晶体学方向上存在各向异性,可以通过在金属或陶瓷基底上控制高熵陶瓷的择优取向,使由热膨胀的各向异性带来的涂层与基底的失配达到最小化。Wang等^[61]设计并制备了一种高熵稀土二硅酸盐($Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Sc_{0.25}$) $_2Si_2O_7$ 陶瓷材

料。该高熵陶瓷在 1500℃ 腐蚀 48h 腐蚀层厚度仅为 73μm, 表现出极好的抗 CMAS 腐蚀特性。从结构上看, 高熵陶瓷晶界处存在少量 Y-Si-Al-O 玻璃相层, 将高熵陶瓷晶粒包裹其中, 包裹在晶粒表面的 Y-Si-Al-O 玻璃层能起到阻挡 Ca²⁺ 扩散的作用, 从而抑制 Ca²⁺ 对高熵陶瓷晶粒的侵蚀, 提高材料的抗熔融 CMAS 腐蚀能力。Dong 等^[62] 采用溶胶-凝胶法制备的高熵稀土二硅酸盐 (Yb_{0.2}Y_{0.2}Lu_{0.2}Sc_{0.2}Gd_{0.2})₂Si₂O₇ 陶瓷材料相稳定性良好, 热膨胀系数与 SiC 基复合材料匹配良好, 抗蒸气腐蚀性能优异, 是一种很有前景的环境障涂层材料。

(5) 高熵稀土磷酸盐。

Zhao 等^[52] 制备的独居石型高熵稀土磷酸盐 (La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})PO₄ 陶瓷材料与 Al₂O₃ 具有良好的化学相容性, 与 Al₂O₃ 在高达 1600℃ 的空气气氛中无反应。此外, 该高熵稀土磷酸盐的热膨胀系数为 89×10⁻⁶ K⁻¹ (300~1000℃), 热导率低至 2.08 W/(m·K), 比 LaPO₄ 低约 42%, 表明该材料适合环境障/热障涂层材料。Zhao 等^[63] 设计并合成了一种 (TiZrHf)P₂O₇ 高熵焦磷酸盐陶瓷材料, 在 1550℃ 加热 3h 不会分解, 具有良好的热稳定性, 克服了单一焦磷酸盐陶瓷材料在 1400℃ 以上热分解的瓶颈限制, 且这种材料还显示出较低的热导率 (0.78W/(m·K)), 是一种很有前途的高温隔热材料。

(6) 高熵稀土氧化物。

Yao 等^[64] 报道了一种具有优异高温稳定性和优异热机械性能的双四方相高熵氧化物 Zr_{1-4x}Y_xYb_xTa_xNb_xO₂ 陶瓷材料, 用于下一代航空发动机的热障涂层材料。高熵优化后的成分打破了以往大多数报道的 TBCs 候选材料固有脆性的限制, 由于铁弹性和相变增韧机制, 其韧性高达约 4.59MPa·m^{1/2}。此外, 其热导率低于 1.37W/(m·K) (900℃), 热膨

胀系数高达 11.3×10⁻⁶K⁻¹ (1000℃), 抗熔融硅酸盐腐蚀性能优异。这项工作为热障涂层陶瓷材料设计提供了一个新的视角, 将高熵概念扩展到中熵成分, 为寻找高熵陶瓷多功能特性提供可能。Sun 等^[65] 制备了立方相结构高熵氧化物 (5RE_{0.2})₂O₃ (RE=Sm, Eu, Er, Lu, Y, Yb) 的热膨胀系数与 Y₂O₃ 和 Al₂O₃ 接近, 且具有良好的抗 CMAS 性能, 有望用于环境障涂层材料。Chen 等^[66] 报道了一种新的萤石型高熵氧化物 (Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})O₂, 这种高熵氧化物存在低温多相状态与高温单相状态的可逆转变, 其室温热导率为 1.28W/(m·K), 仅为 7YSZ 的一半, 表明该材料可用于隔热材料领域。乌克兰国家科学院材料科学问题研究所 Dudnik 等^[67] 讨论了掺杂稀土氧化物 (CeO₂、La₂O₃、Nd₂O₃、Pr₆O₁₁、Sm₂O₃、Gd₂O₃ 和 Eu₂O₃) 的高熵 ZrO₂ 基陶瓷在热障涂层中的应用, 并考察了 EB-PVD 在一个工艺循环中沉积的热障陶瓷层的热循环性能。热循环试验表明, 该涂层可经受 161 次热循环, 高于标准 YSZ 涂层 (138 次)。

3 高熵热障涂层陶瓷材料的热物理及力学性能

3.1 高温相稳定性

从替代传统 YSZ 材料在高于 1170℃ 环境下使用不发生相变的角度出发, 选择在更高温度范围内具有相稳定性的结构类型来进行高熵设计, 是人们首先考虑的问题。高温相稳定性是新型热障涂层陶瓷材料用于替代传统 YSZ 陶瓷材料在使役过程中最基础的性能之一。从目前的报道来看, 这些新型高熵热障涂层陶瓷材料在 1200~1600℃ 温度范围内保温 10~500h, 没有相变产生, 具有良好的高温相稳定性。如 Ren 等^[68] 对高熵稀土钨酸盐热障涂层陶瓷材料 (Sm_{0.2}Eu_{0.2}Tb_{0.2}Dy_{0.2}Lu_{0.2})₂Zr₂O₇ 在 1600℃ 保温 5~168h, 缺陷萤石结构未

发生相变, 无新相产生; Yao 等^[64] 在 1600℃ 下对高熵氧化物 Zr-Y-Yb-Ta-Nb-O 热障涂层陶瓷材料进行 100h 热处理, 发现不存在任何第二相或相变, 表明这些高熵氧化物具有长期的高温相稳定性。

3.2 抗烧结性

在高温环境下晶粒生长速率快慢是衡量材料抗烧结性的一个指标, 对热障涂层陶瓷材料而言, 缓慢的晶粒生长速率是非常重要的, 这有利于提高材料的抗热应力开裂性能。通常, 抗烧结性好的陶瓷材料在烧结温度范围内晶粒生长较缓慢, 块体致密化较困难。在高温下使用时, 由于高熵陶瓷扩散缓慢, 预期具有良好的抗烧结性^[43-44]。Zhao 等^[43-44] 通过退火试验研究高熵稀土钨酸盐 (Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Lu_{0.25})₂(Zr_{0.5}Hf_{0.5})₂O₇ 的晶粒生长速率, 发现当退火温度升高到 1590℃ 时, 高熵样品的晶粒生长速率远低于 Yb₂Zr₂O₇ 和 Y₂O₃ 样品; 研究高熵稀土钨酸盐 (La_{0.2}Ce_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})₂Zr₂O₇, 发现其在 1500℃ 退火 18h 后的晶粒尺寸 (3.92μm) 同样低于 La₂Zr₂O₇ (8.89μm), 并认为高熵陶瓷的缓慢晶粒生长速率主要得益于高熵陶瓷的迟缓扩散效应。更广泛地说, 通过形成高熵固溶体来减缓晶粒生长速率的方法不仅限于稀土钨酸盐, 而且对于其他热障涂层陶瓷材料也是可行的。如 Xu 等^[69] 研究发现高熵萤石型氧化物稀土钨酸盐 (5RE_{0.2})₂Ce₂O₇ (RE=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Y, Sc) 在 1600℃ 保温 50h 后的空隙保持率是 La₂Ce₂O₇ 的 7 倍左右, 表现出良好的抗烧结性。

3.3 热导率

热导率的高低直接决定了热障涂层材料的隔热效果, 是选择 TBCs 材料时必须考虑的一个重要的、关键的因素, 因而被研究者们关注较多^[70-72]。材料的热导率表示在一个温度梯度内通过声子传输而传递的热量, 当声子平均自由程达到最小值

时,材料的热导率最低^[70]。在不考虑热障涂层材料其他性质的前提下,选择低热导率材料的原则^[71]是:平均相对分子质量大,分子中有多种不同的原子,晶体结构复杂,非直线型化学键等。此外,材料的缺陷、孔隙率等都是影响热导率的重要因素^[72]。高熵热障涂层陶瓷材料由于分子中有多种不同原子,从而导致晶体结构比较复杂,非直线型化学键数量较多,平均相对分子质量增大,声子散射中心增多,声子平均自由程降低。理论上,高熵热障涂层陶瓷材料具有更低的热导率。如高熵稀土锆酸盐($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在室温下的热导率低至 $0.76\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[43],高熵稀土钪酸盐($\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) $_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 的热导率低至 $0.73\sim 0.93\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[48]。

3.4 热膨胀系数

在热障涂层使用过程中,陶瓷层与黏结层之间的热膨胀系数不匹配带来应力集中从而导致涂层剥落是热障涂层失效的主要方式之一^[73-74]。当前缓解热障涂层中热应力最有效的措施就是尽可能减小陶瓷层与黏结层之间的线膨胀系数的差异^[75]。而陶瓷材料的线膨胀系数一般都较低,因此提高其热膨胀系数十分必要。高熵热障涂层陶瓷材料通过高熵设计带来的晶格畸变,主要表现在离子键强度(鲍林电负性经验方程)^[76]、原子间平均距离(玻恩-朗德方程)^[77]等的变化上,来进行热膨胀系数的调控。热膨胀系数与晶格能成反比关系,而晶格能与阴阳离子平均电负性差成反比、与原子间平均距离成反比,故热膨胀系数与阴阳离子间平均电负性差成反比,与原子间平均距离成正比。如萤石型高熵锆酸盐 $\text{Y}_2(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的平均电负性差较小,原子间平均距离较大,测试所得的热膨胀系数高达 $11.7\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ (1200°C)^[47],可与 8YSZ ($11.0\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)相媲美^[78]。

3.5 力学性能

热障涂层陶瓷材料所考察的力学性能指标主要包括硬度、弹性模量和断裂韧性等。为提高热障涂层陶瓷层材料的应力应变容忍度,避免各种应力集中带来涂层失效,应尽可能保障陶瓷层具有较高的硬度、较低的弹性模量和较高的断裂韧性。高熵热障涂层陶瓷块体材料的断裂韧性等力学性能主要采用纳/微米压痕法测试^[79-80]。Zhu等^[57]合成的高熵稀土铈酸盐($\text{Dy}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) $_3\text{NbO}_7$ 的断裂韧性为 $2.13\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; Wang等^[39]合成的高熵稀土钽酸盐($\text{Y}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}$) TaO_4 具有比 8YSZ 更高的断裂韧性($3.05\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)。铈酸盐和钽酸盐的这种高断裂韧性主要得益于其二级铁弹相变形成的铁弹畴。在高熵热障涂层陶瓷材料中设计具有铁弹增韧相的复相结构是解决其断裂韧性较差的一个有效方法。

3.6 几种材料热物理性能及力学性能对比

与传统的 8YSZ 材料相比,各种

类型的高熵TBCs陶瓷材料在抗烧结性和高温相稳定性方面均能满足要求,但在其他方面仍存在一定的缺陷。表2列出了前述几种典型的高熵热障涂层陶瓷材料的性能优缺点对比,可以看出,高熵稀土锆酸盐的缺点是力学性能不太理想,高熵稀土铝酸盐在高温下存在少量的杂相,高熵稀土硅酸盐热膨胀系数偏小,高熵稀土钽酸盐密度较大成本较高,高熵稀土磷酸盐是一个线分布化合物,在成分偏析时熔点极易发生变化,导致其与氧化铝的结合性能较差等。

作为TBCs陶瓷材料使用,其热性能(热导率和热膨胀系数)和力学性能(硬度、弹性模量和断裂韧性)是制约其高温使役性能的关键因素。图2为近几年来报道的高熵热障涂层陶瓷材料的热导率、热膨胀系数和断裂韧性的综合比较^[41-64]。可以看出:(1)从热导率来看,除高熵铝酸盐(REAlO_3 、 $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)外,其他大部分高熵热障涂层陶瓷材料的热导率均低于 8YSZ ;(2)从热膨

表2 几种典型高熵热障涂层陶瓷材料性能优缺点的对比

Table 2 Comparison of performance advantages and disadvantages of several typical high-entropy TBCs ceramics

TBCs 材料类型	优点	缺点
8YSZ	热膨胀系数大 热导率低 抗热冲击性好	1200°C 以上易烧结 1170°C 发生相变 氧透过材料
高熵稀土锆酸盐	高温相稳定性好 热导率低、热膨胀系数较大 抗烧结性好、氧不透过	力学性能有待提升
高熵稀土铝酸盐	耐腐蚀性好 具有铁弹增韧性 氧不透过	成分配比需精确控制 高温下存在少量铝酸盐杂相
高熵稀土硅酸盐	硅源原材料造价低廉 耐熔盐腐蚀性能好 氧不透过	APS过程中易分解 热膨胀系数较小
高熵稀土钽酸盐	耐高温特性好 具有铁弹增韧性	成本偏高、密度偏大
高熵稀土磷酸盐	高温稳定性好 热导率低、热膨胀系数大 抗S、V腐蚀性能好	与氧化铝的结合性能差 是一个线分布化合物 成分偏析时熔点变化大
高熵稀土氧化物	原料广泛、成本相对较低 热导率低、热膨胀系数大 断裂韧性强	单一涂层的抗热震性较差

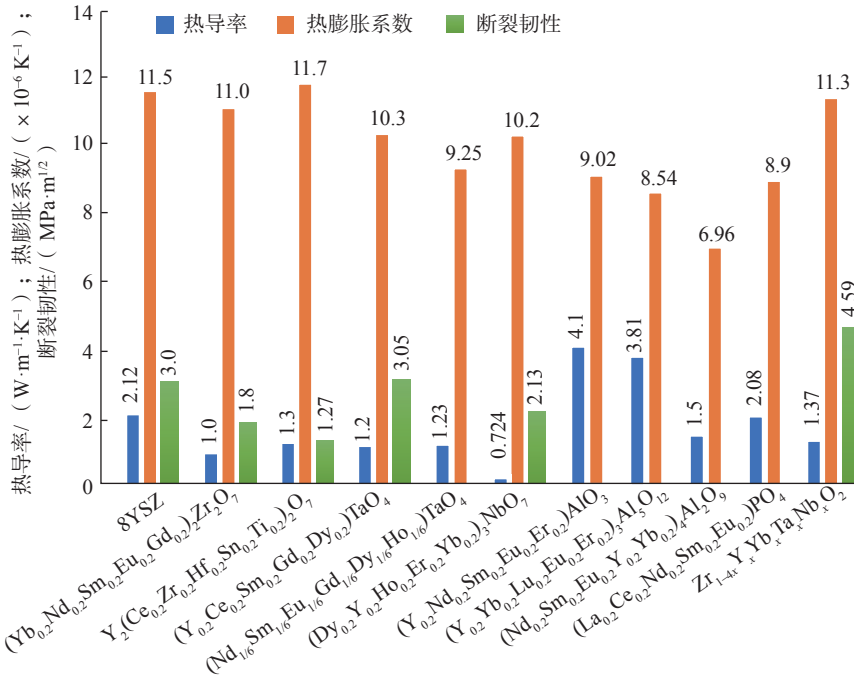


图2 高熵热障涂层陶瓷热导率、热膨胀系数和断裂韧性比较
Fig.2 Comparison of thermal conductivity, thermal expansion coefficient and fracture toughness of high-entropy TBCs ceramics

胀系数来看,除高熵磷酸盐、高熵铝酸盐外,高熵锆酸盐、高熵钽酸盐和高熵铈酸盐等均具有与8YSZ相媲美的热膨胀性能;(3)从断裂韧性上看,高熵稀土钽酸盐(3.05MPa·m^{1/2})和高熵稀土氧化物(4.59MPa·m^{1/2})均优于8YSZ,而其他高熵热障涂层陶瓷材料的断裂韧性则表现一般。综上所述,高熵热障涂层陶瓷材料热导率的降低是比较明显的趋势,热膨胀性能和断裂韧性也能得到一定程度的调控。可以预见,高熵稀土锆酸盐、高熵稀土钽酸盐和高熵稀土氧化物等是未来新型热障涂层陶瓷层较有潜力的几种代表材料。

4 结论

为满足下一代高推重比、低油耗比的高性能航空发动机的研制需求,新一代热障涂层陶瓷候选材料层出不穷。采用高熵合金化设计思路为新型热障涂层陶瓷材料的设计、制备和应用提供了广阔的空间。由于高熵热障涂层陶瓷材料表现出

新奇的“高熵效应”,这类材料在综合性能上有较大提升,从而吸引了众多科研工作者。但目前针对高熵热障涂层陶瓷材料的研究大多集中在粉体材料的结构和性能上。对于高熵陶瓷性能得以优化提升的核心机理阐述不够明确,特别是高熵概念在本质上对材料性能提升的作用机理还不清楚,仍有待进一步探究。另外,将制备的高熵陶瓷材料应用于涂层制备、工艺设计和涂层性能失效研究方面鲜见报道,应该加快高熵陶瓷材料在热障涂层中的验证研究。

高熵热障涂层陶瓷材料作为TBCs候选材料本身的热、物、化特性都较好,但是涂层沉积过程(APS、EB-PVD等)是否会造成涂层成分偏析、相结构与块体材料差异较大,或者涂层工艺窗口是否过于狭窄,也是决定该候选材料能否真正工程化应用的一个关键因素。目前涉及高熵热障涂层陶瓷材料可沉积特性的研究报道较为鲜见,作为热障涂层材料的另一个关键特性,可沉积性是未

来高熵热障涂层陶瓷材料的重点关注的方向之一。

参考文献

- [1] CLARKE D R, OECHSNER M, PADTURE N P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines[J]. MRS Bulletin, 2012, 37(10): 891-898.
- [2] HERMAN H, SHANKAR N R. Survivability of thermal barrier coatings[J]. Materials Science and Engineering, 1987, 88: 69-74.
- [3] CHEN L B. Yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings: A review[J]. Surface Review and Letters, 2006, 13(5): 535-544.
- [4] KWON J Y, LEE J H, JUNG Y G, et al. Effect of bond coat nature and thickness on mechanical characteristic and contact damage of zirconia-based thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3483-3490.
- [5] MEHTA A, VASUDEV H, SINGH S. Recent developments in the designing of deposition of thermal barrier coatings: A review[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 26: 1336-1342.
- [6] BEELE W, MARIJNISSEN G, VAN LIESHOUT A. The evolution of thermal barrier coatings—status and upcoming solutions for today's key issues[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120-121: 61-67.
- [7] LAKIZA S M, GRECHANYUK M I, RUBAN O K, et al. Thermal barrier coatings: Current status, search, and analysis[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2018, 57(1-2): 82-113.
- [8] CLARKE D R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163-164: 67-74.
- [9] CLARKE D R, LEVI C G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings[J]. Annual Review of Materials Research, 2003, 33(1): 383-417.
- [10] DAROLIA R. Thermal barrier coatings technology: Critical review, progress update, remaining challenges and prospects[J]. International Materials Reviews, 2013, 58(6): 315-348.

- [11] VASSEN R, STUKE A, STÖVER D. Recent developments in the field of thermal barrier coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, 18(2): 181–186.
- [12] BOISSONNET G, CHALK C, NICHOLLS J R, et al. Phase stability and thermal insulation of YSZ and erbia-yttria co-doped zirconia EB-PVD thermal barrier coating systems[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 389: 125566.
- [13] BALLARD J D, DAVENPORT J, LEWIS C, et al. Phase stability of thermal barrier coatings made from 8wt.% yttria stabilized zirconia: A technical note[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2003, 12(1): 34–37.
- [14] 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[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299–303.
- [15] YE J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys[J]. *JOM*, 2013, 65(12): 1759–1771.
- [16] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1–8.
- [17] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(4): 295–309.
- [18] KROGSTAD J A, KRÄMER S, LIPKIN D M, et al. Phase stability of t'-zirconia-based thermal barrier coatings: Mechanistic insights[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94: 168–177.
- [19] DAI H, ZHONG X H, LI J Y, et al. Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 433(1–2): 1–7.
- [20] WANG J, BAI S X, ZHANG H, et al. The structure, thermal expansion coefficient and sintering behavior of Nd³⁺-doped La₂Zr₂O₇ for thermal barrier coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476(1–2): 89–91.
- [21] YANG M, ZHU Y P, WANG X Y, et al. A novel low thermal conductivity thermal barrier coating at super high temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 497: 143774.
- [22] DEHKHARGHANI A M F, RAHIMIPOUR M R, ZAKERI M. Improving the thermal shock resistance and fracture toughness of synthesized La₂Ce₂O₇ thermal barrier coatings through formation of La₂Ce₂O₇/YSZ composite coating via air plasma spraying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 399: 126174.
- [23] OZGURLUK Y, DOLEKER K M, AHLATCI H, et al. Investigation of calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) resistance and hot corrosion behavior of YSZ and La₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings (TBCs) produced with CGDS method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 411: 126969.
- [24] SANKAR J, KUMAR S. Synthesis of rare earth based pyrochlore structured (A₂B₂O₇) materials for thermal barrier coatings (TBCs) : A Review[J]. *Current Applied Science and Technology*, 2021, 21(3): 601–617.
- [25] HUANG L L, MENG H M, TANG J, et al. Overview on double ceramic layer thermal barrier coatings[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1053: 364–372.
- [26] CHE J W, WANG X Z, LIU X Y, et al. Thermal transport property in pyrochlore-type and fluorite-type A₂B₂O₇ oxides by molecular dynamics simulation[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 182: 122038.
- [27] 倪嘉, 史昆, 薛松海, 等. 航空发动机用热障涂层陶瓷材料的发展现状与展望[J]. *材料导报*, 2021, 35(S1): 163–168.
- NI Jia, SHI Kun, XUE Songhai, et al. Research status and prospect of thermal barrier coating ceramic materials for aeroengine[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(S1): 163–168.
- [28] OMRAN K, AHMED M, ELMENIAWI M, et al. A review on thermal barrier coatings[J]. *Egyptian Journal for Engineering Sciences and Technology*, 2021, 36(1): 1–6.
- [29] LANG M, ZHANG F X, ZHANG J M, et al. Review of A₂B₂O₇ pyrochlore response to irradiation and pressure[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms*, 2010, 268(19): 2951–2959.
- [30] TENG Z, TAN Y Q, ZENG S F, et al. Preparation and phase evolution of high-entropy oxides A₂B₂O₇ with multiple elements at A and B sites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(6): 3614–3620.
- [31] SOHN J M, KIM M R, WOO S I. The catalytic activity and surface characterization of Ln₂B₂O₇ (Ln=Sm, Eu, Gd and Tb; B=Ti or Zr) with pyrochlore structure as novel CH₄ combustion catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2003, 83(1–4): 289–297.
- [32] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751–767.
- [33] NAGASAWA H. Trace element partition coefficient in ionic crystals[J]. *Science*, 1966, 152(3723): 767–769.
- [34] PAULING L. The sizes of ions and the structure of ionic crystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1927, 49(3): 765–790.
- [35] ZHANG S, LI H, ZHOU S, et al. Estimation thermal expansion coefficient from lattice energy for inorganic crystals[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, 45(11): 8801–8804.
- [36] ZHANG P, ZHAO Y G, WANG X Y. The relationship between bond ionicity, lattice energy, coefficient of thermal expansion and microwave dielectric properties of Nd(Nb_{1-x}Sb_x)O₄ ceramics[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(24): 10932–10938.
- [37] HOPPE R. On the madelung part of lattice energy[J]. *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 1995, 50(6): 555–567.
- [38] DIMITROV V, KOMATSU T. Correlation among electronegativity, cation polarizability, optical basicity and single bond strength of simple oxides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 196: 574–578.
- [39] WANG J, WU F S, ZOU R A, et al. High-entropy ferroelastic rare-earth tantalite ceramic: (Y_{0.2}Ce_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Dy_{0.2})TaO₄[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(11): 5873–5882.
- [40] JIANG S C, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 142: 116–120.
- [41] 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.

[42] MAO H R, GUO R F, CAO Y, et al. Ultrafast densification of high-entropy oxide ($\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$) by reactive flash sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(4): 2855–2860.

[43] ZHAO Z F, XIANG H M, DAI F Z, et al. ($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$): 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.

[44] ZHAO Z F, CHEN H, XIANG H M, et al. ($\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$): A defective fluorite structured high entropy ceramic with low thermal conductivity and close thermal expansion coefficient to Al_2O_3 [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, (4): 167–172.

[45] ZHOU L, LI F, LIU J X, et al. High-entropy $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -type oxide ceramics: A potential immobilising matrix for high-level radioactive waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 415: 125596.

[46] ZHU J T, MENG X, ZHANG P, et al. Dual-phase rare-earth-zirconate high-entropy ceramics with glass-like thermal conductivity[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(4): 2861–2869.

[47] HE J J, HE G, LIU J, et al. New class of high-entropy defect fluorite oxides $\text{RE}_2(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})_2\text{O}_7$ (RE= Y, Ho, Er, or Yb) as promising thermal barrier coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(12): 6080–6086.

[48] CONG L K, LI W, WANG J C, et al. High-entropy ($\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Hf}_2\text{O}_7$) ceramic: A promising thermal barrier coating material[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 101: 199–204.

[49] ZHAO Z F, CHEN H, XIANG H M, et al. High-entropy ($\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}$) AlO_3 : A promising thermal/environmental barrier material for oxide/oxide composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 47: 45–51.

[50] CHEN H, ZHAO Z F, XIANG H M, et al. High entropy ($\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}$) Al_3O_{12} : A novel high temperature stable thermal barrier material[J]. *Journal of Materials Science*

& Technology, 2020, 48: 57–62.

[51] ZHAO Z F, XIANG H M, CHEN H, et al. High-entropy ($\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) Al_2O_9 with good high temperature stability, low thermal conductivity, and anisotropic thermal expansivity[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(5): 595–605.

[52] ZHAO Z F, CHEN H, XIANG H M, et al. ($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) PO_4 : A high-entropy rare-earth phosphate monazite ceramic with low thermal conductivity and good compatibility with Al_2O_3 [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(12): 2892–2896.

[53] DU A B, WAN C L, QU Z X, et al. Thermal conductivity of monazite-type REPO_4 (RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd)[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(11): 2687–2692.

[54] ZHU H L, LIU L, XIANG H M, et al. Improved thermal stability and infrared emissivity of high-entropy $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ and $\text{LaMA}_{11}\text{O}_{19}$ (RE=La, Nd, Gd, Sm, Pr, Dy; M=Mg, Fe, Co, Ni, Zn)[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 104: 131–144.

[55] ZHOU L, LI F, LIU J X, et al. High-entropy thermal barrier coating of rare-earth zirconate: A case study on ($\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$) Zr_2O_7 prepared by atmospheric plasma spraying[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 5731–5739.

[56] ZHU J T, LOU Z H, ZHANG P, et al. Preparation and thermal properties of rare earth tantalates (RETaO_4) high-entropy ceramics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(4): 411.

[57] ZHU J T, MENG X, XU J, et al. Ultra-low thermal conductivity and enhanced mechanical properties of high-entropy rare earth niobates (RE_3NbO_7 , RE = Dy, Y, Ho, Er, Yb)[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1): 1052–1057.

[58] ZHAO Z F, CHEN H, XIANG H M, et al. High entropy defective fluorite structured rare-earth niobates and tantalates for thermal barrier applications[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(3): 303–311.

[59] REN X M, TIAN Z L, ZHANG J, et al. Equiatomic quaternary ($\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}$) SiO_5 silicate: A perspective

multifunctional thermal and environmental barrier coating material[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 168: 47–50.

[60] CHEN H, XIANG H M, DAI F Z, et al. High entropy ($\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25}$) SiO_5 with strong anisotropy in thermal expansion[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 36: 134–139.

[61] WANG X, CHENG M H, XIAO G Z, et al. Preparation and corrosion resistance of high-entropy disilicate ($\text{Y}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Sc}_{0.25}$) Si_2O_7 ceramics[J]. *Corrosion Science*, 2021, 192: 109786.

[62] DONG Y, REN K, LU Y H, et al. High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(7): 2574–2579.

[63] ZHAO Z F, XIANG H M, DAI F Z, et al. (TiZrHf) P_2O_7 : An equimolar multicomponent or high entropy ceramic with good thermal stability and low thermal conductivity[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(10): 2227–2231.

[64] YAO Y, YANG F, ZHAO X F. Multicomponent high-entropy Zr–Y–Yb–Ta–Nb–O oxides for next-generation thermal barrier coating applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(1): 35–43.

[65] SUN Y N, XIANG H M, DAI F Z, et al. Preparation and properties of CMAS resistant bixbyite structured high-entropy oxides RE_2O_3 (RE= Sm, Eu, Er, Lu, Y, and Yb): Promising environmental barrier coating materials for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(3): 596–613.

[66] 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.

[67] DUDNIK O V, LAKIZA S M, GRECHANYUK I M, et al. High-entropy ceramics for thermal barrier coatings produced from ZrO_2 doped with rare-earth metal oxides[J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2021, 59(9–10): 556–563.

[68] REN K, WANG Q K, SHAO G, et al. Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced

thermal barrier coating[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 178: 382–386.

[69] XU L, WANG H J, SU L, et al. A new class of high-entropy fluorite oxides with tunable expansion coefficients, low thermal conductivity and exceptional sintering resistance[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(13): 6670–6676.

[70] FENG T L, RUAN X L. Prediction of spectral phonon mean free path and thermal conductivity with applications to thermoelectrics and thermal management: A review[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2014: 1–25.

[71] TRITT, TERRY M. *Thermal conductivity: Theory, properties, and applications*[M]. New York: Springer Science & Business Media, 2005.

[72] SCHLICHTING K W, PADTURE N P, KLEMENS P G. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(12): 3003–3010.

[73] CHANG G C, PHUCHAROEN W, MILLER R A. Behavior of thermal barrier coatings for advanced gas turbine blades[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1987, 30(1): 13–28.

[74] MARTENA M, BOTTO D, FINO P, et al. Modelling of TBC system failure: Stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2006, 13(3): 409–426.

[75] DOLEKER K M, KARAOGLANLI A C. Comparison of oxidation behavior of YSZ and Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings (TBCs) [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 318: 198–207.

[76] MATSUNAGA N, ROGERS D W, ZAVITSAS A A. Pauling's electronegativity equation and a new corollary accurately predict bond dissociation enthalpies and enhance current understanding of the nature of the chemical bond[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2003, 68(8): 3158–3172.

[77] CEMAL K, KAYA S, BANERJEE P. A novel lattice energy calculation technique for simple inorganic crystals[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2017(504): 127–132.

[78] ZHENG Q, WU F S, CHEN L, et al. Thermophysical and mechanical properties of YTaO₄ ceramic by niobium substitution tantalum[J]. *Materials Letters*, 2020, 268: 127586.

[79] SU X, CHEN P, MA T S. Evaluation of shale fracture toughness based on micrometer indentation test[J]. *Petroleum*, 2019, 5(1): 52–57.

[80] SEBASTIANI M, JOHANNIS K E, HERBERT E G, et al. Measurement of fracture toughness by nanoindentation methods: Recent advances and future challenges[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2015, 19(6): 324–333.

通讯作者: 靳洪允, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进航空发动机涂层。

Research Progress of High-Entropy Thermal Barrier Coatings Ceramic Materials

LUO Xuewei¹, XU Chunhui², DUAN Shuaishuai¹, HUANG Shuo¹, JIN Hongyun¹

(1. China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;

2. Guiyang AECC Power Precision Casting Co., Ltd., Guiyang 550000, China)

[ABSTRACT] Application of thermal barrier coatings (TBCs) is increasing in a variety of commercial and military fields associated with high temperatures. Accordingly, the quest for developments related to TBC systems is considered a key area of research. Numerous TBCs materials based on the new high-entropy concept have been developed. It is noteworthy that many of these materials possess technologically appealing and tunable properties, such as high phase stability, ultra-low thermal conductivity, excellent corrosion resistance, large thermal expansion coefficient, and outstanding fracture toughness. All these features make them attractive in the fields of aerospace, navigation, and nuclear energy. The present study focuses on the recent development of high-entropy-based TBCs materials. Major themes in this assessment include a taxonomy of current ceramics families, microstructures, physical properties, and future applications. This review is expected to shed light on the fundamental investigations and further TBCs applications of the recently developed high-entropy ceramics.

Keywords: Thermal barrier coatings (TBCs); High-entropy ceramics; Material design; Thermo-physical properties; Mechanical properties

(责编 古彦)