中图分类号： TG174 文献编号： 1005-1198 (2019) 06-0367-31
文献标识码： A DOI： 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.06.001

综合评述

稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 和 $RETa_3O_9$ 陶瓷热–力学性质研究进展

陈 琳，冯 晶

昆明理工大学 材料科学与工程学院，昆明 650093

摘 要：稀土钽酸盐 ($RETaO_4$, RE_3TaO_7, $RETa_3O_9$；RE 代表稀土元素) 陶瓷材料由于具有高熔点、极低的热导率 (~ 1.0 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$)、较高的热膨胀系数 (~ 11.0 × 10^{-6} K^{-1})、良好的高温相稳定性和优异的力学性质等优点而作为潜在的热障涂层 (TBCs) 材料被广泛研究，并且其使用温度有望突破 1600°C。本文对当前冰镁晶石型 RE_3TaO_7 和缺陷钙钛矿型 $RETa_3O_9$ 两种稀土钽酸盐陶瓷材料的晶体结构、显微组织、热导率、热膨胀系数、力学性质以及合金化效应对其热–力学性质的影响进行了系统的归纳总结，并对其未来发展方向进行了进一步讨论。

关键词：热障涂层；稀土钽酸盐；热物理性质；力学性质；合金化效应

Research Progress of Thermo-Mechanical Properties of Rare Earth Tantalates RE_3TaO_7 and $RETa_3O_9$ Ceramics

CHEN Lin, FENG Jing

Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: Due to the high melting point, extremely low thermal conductivity (~ 1.0 $W\cdot m^{-1}\cdot k^{-1}$), high thermal expansion coefficients (TECs, ~ 11.0 × 10^{-6} K^{-1}), outstanding high-temperature phase stability and excellent mechanical properties, rare earth tantalates ($RETaO_4$, RE_3TaO_7, $RETa_3O_9$, RE = rare earth) ceramics are widely studied as materials for promising thermal barrier coatings (TBCs), and it is believed that their application temperature is as high as 1600°C. This paper summarized the research progress of crystal structure, microstructure, thermal conductivity, TECs, mechanical properties, and the influence of alloying effects on the thermo-mechanical properties of weberite RE_3TaO_7 and defect-perovskite $RETa_3O_9$ ceramics. The future development trends of these materials also discussed.

收稿日期： 2019–05–17 收到修改稿日期： 2019–08–18
第一作者： 陈 琳 (1991 –), 男, 广西玉林人, 博士研究生。E-mail: 1106846650@qq.com。
通讯作者： 冯 晶 (1984 –), 男, 陕西榆林人, 教授。E-mail: jingfeng@kmust.edu.cn。

Keywords: Thermal barrier coatings; Rare earth tantalates; Thermo-physics properties; Mechanical properties; Alloying effects

随着燃气轮机、航空发动机、高超速飞行器和洲际导弹等高温设备向着高温、高速和高效发展，在其高温区域工作的零部件将承受更加恶劣的高温、高压、高应力、粒子冲击、低熔点氧化物腐蚀等作用，从而导致零件和仪器失效[1–6]。为了提高此类高温环境下工作零部件的寿命，提高其性能，通常情况下我们可以在零部件表面喷涂一层陶瓷材料涂层以起到隔热、抗腐蚀、抵抗粒子冲击等作用，通过为零部件提供热防护和抗腐蚀，保证其在相对较低的温度下工作，这类陶瓷材料就称为热障涂层 (Thermal Barrier Coatings，TBCs) [7–12]。高温热障涂层材料的应用使得航空发动机和燃气轮机的工作温度大大提高，从而提高了燃气使用效率、航空发动机推重比和飞行速度等，同时应用先进的气冷通道技术和单晶叶片制造技术，能够在高温燃气和合金基体之间产生巨大的温度差，保证零部件能在更高的工作温度下稳定运行[13–16]。

航空发动机的推重比不断加大，进一步向着高流量比、高进口温度方向发展，燃烧室中的燃气温度和压力不断提高，当推重比达到 20 时燃烧室温度预估在 2000°C 以上。当前的高温合金直接使用温度低于 1100°C，已经无法满足航空发动机的发展需求。至于燃气轮机，更高的燃烧温度意味着更高的燃料使用效率。众所周知，人类使用的主要能源材料为化石燃料，而其储存量是有限的，估计 100 年内地球上的化石能源将消耗殆尽。燃气轮机工作温度的提高将导致燃料利用效率将大大提高。在军事方面，热障涂层也是国防科技的重要发展对象，特别是在高超音速导弹方面的应用。高超音速导弹和高超音速飞行器的发展是一个国家国防力量的重要保障。目前俄罗斯及美国等国家的高超音速导弹速度已经达到 20 马赫，而我国仍落后于国际领先水平。高温隔热材料的研制、开发和应用是保证高超音速导弹和高超音速飞行器能够顺利运行的重要前提。高温隔热材料是在航天发动机和航天器外表面形成一层热保护罩，是一个极端复杂的系统。在极端苛刻的恶劣条件下追求长期、稳定、安全的极端性能工业装备，是衡量国家国防实力和高端制造能力的重要标志。要想在尺寸小、重量轻的前提下获得高性能，主要措施是提高燃气温度。因为发动机的推力主要是靠燃烧产生的热气体与冷空气混合导致的气压差产生的。气压差越大，推力就越大。要想提高气压差，燃烧温度的提高是一个关键，也是当前世界各国急需解决的问题。如图 1 所示，通过热障涂层技术带来的燃气

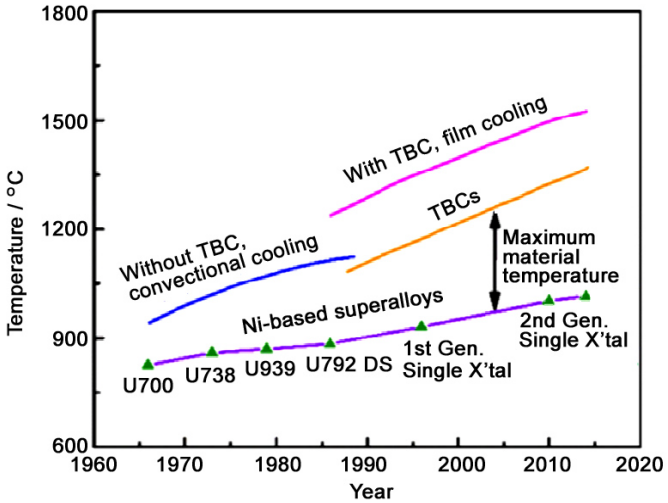

图 1 不同方法对燃气轮机和航空发动机工作温度的提升作用[17]

Figure 1 Increase of working temperature of gas turbines and aircraft engines by different methods [17]

轮机和航空发动机工作温度的提高远远高于过去数十年间先进铸造技术和新型高温合金材料的开发所导致的工作温度提高。因此，热障涂层材料的重要性不言而喻[17]。

如图 2 所示，热障涂层材料一般通过大气等离子喷涂或者电子束物理气相沉积方法制备得到，然后使用粘结层将陶瓷涂层与合金基体粘结在一起，从而起到隔热降温和其他保护作用[18–20]。其中合金基体主要为镍基合金，粘结层成分主要为 NiCrAlY。由于在高温下运行，粘结层中的成分容易与空气中的氧气反应而生成主要成分为氧化铝 (α-Al_2O_3) 的热生成氧化物 (Thermally Grown Oxides, TGO)。由此可知，热障涂层体系主要由四部分组成：陶瓷表层、热生成氧化物层、粘结层与合金基体[21]。

一般说来，热障涂层的主要作用是为合金基体提供热防护、抵抗粒子冲击、抵抗耐低熔点氧化物 ($CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$) 腐蚀，因此热障涂层材料应具有高熔点、低热导率、高硬度、优异的高温化学稳定性等特点。以喷涂方法制备的涂层具有一定的气孔率，气孔能够有效散射声子从而降低材料的热导率。涂层材料还应具有优异的抗烧结能力。此外，由于合金基体热膨胀系数较高 (约为 13×10^{-6} K^{-1} ~ 16×10^{-6} K^{-1}，陶瓷涂层材料与合金基体之间的热膨胀失配而产生的巨大热应力将会导致涂层材料失效，因此陶瓷涂层应该具有较高的热膨胀系数[22–24]。热障涂层的热应力不仅与涂层的显微组织、气孔率以及热膨胀系数失配有关，还取决于材料的弹性模量。低弹性模量使得热障涂层在相同的热变形条件下产生更小的热应力从而减轻涂层材料的损伤和失效。粘结层在服役过程中产生了大量的氧化铝，陶瓷涂层材料应与氧化铝之间具有良好的化学相容性。根据以上种种要求，当前广泛应用的热障涂层表层陶瓷材料为部分氧化钇 (Y_2O_3 稳定 ZrO_2，6 wt% ~ 8 wt% YSZ)，其具有高熔点 (2700°C)、较低的热导率 (2.0 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)、较高的热膨胀系数(~ 10.0×10^{-6} K^{-1})、良好的力学性质和优异的高温韧性等[25–28]。但其使用温度较低，仅为 1200°C，这是因为其在高温下发生相变，由亚稳态四方相 (t') 相分解为四方相 (t) 和立方相 (c)，降温过程中由四方相 (t) 转变为单斜相 (m) 并伴随着巨大的体积变化，导致涂层中产生巨大的热应力从而失效[27–30]。为了进一步改善氧化钇稳定氧化锆的热物理性能并提高其使用温度，过去数十年间大量科研人员通过各种方法对其进行了改性研究。如通过添加其他稀土元素作为氧化锆的稳定剂以提高其相变温度；利用不同价态的阳离子元素和氧化钇同时进行掺杂；采用多种稀土元素进行共掺杂；制备梯度涂层材料等等，但是仍然难以提高氧化钇稳定氧化锆的应用温度[28–32]。

为了进一步提高热障涂层材料的使用温度、延长其使用寿命，优化其隔热性能和抗腐蚀能力等，世界各国的科研人员根据对热障涂层材料的要求，一直在寻求一些能够取代氧化钇稳定氧化锆的耐火陶瓷。根据哈佛大学 Clarke 教授提出的低热导率氧化物陶瓷材料选取原则，能够作为潜在热障涂层材料的陶瓷其晶体结构主要具有以下几个特点：(1) 晶胞质量大；(2) 晶体结构复杂；(3) 元素种类多；(4) 晶格缺陷浓度高等。目前作为热障涂层候选材料的氧化物陶瓷主要有稀土锆酸盐 ($RE_2Zr_2O_7$)、稀土锡酸盐 ($RE_2Sn_2O_7$)、稀土磷酸盐 ($REPO_4$)、铈酸镧 ($La_2Ce_2O_7$)、稀土硅酸盐 [RE_2SiO_5、$RE_2Si_2O_7$、$RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$]、钙钛矿结构氧化物 (ABO_3)、磁铅石结构化合物 ($REMgAl_{11}O_9$)、石榴石结构化合物 ($Y_3Al_5O_{12}$) 和铝酸盐 (Ba_2REAlO_5、$Ba_6RE_2Al_4O_{15}$) 等[12, 13,33–48]。

部分热障涂层材料的热导率及热膨胀系数如表 1 所示，可以看到这些热障涂层材料具有比氧化钇稳定氧化锆更优异的热物理性质，如更低的热导率或更高的热膨胀系数。大多数潜在热障涂层材料具有比 YSZ 更低的热导率和杨氏模量。根据 Clarke 教授提出的理论极限热导率计算公式可对材料的隔热能力进行评估，通常情况较低的杨氏模量和较低的德拜温度意味着较低的热导率，因此这三个参数通常成正比关系。部分热障涂层材料的杨氏模量、理论极限热导率和德拜温度如图 3 所示。以上三个参数可以为我们寻找新型热障涂层材料提供指导。目前研究较多的新型热障涂层材料主要有焦绿石型结构的 $RE_2Zr_2O_7$、$RE_2Sn_2O_7$、$La_2Ce_2O_7$、$RE_2Si_2O_7$ 和 RE_3TaO_7 等。

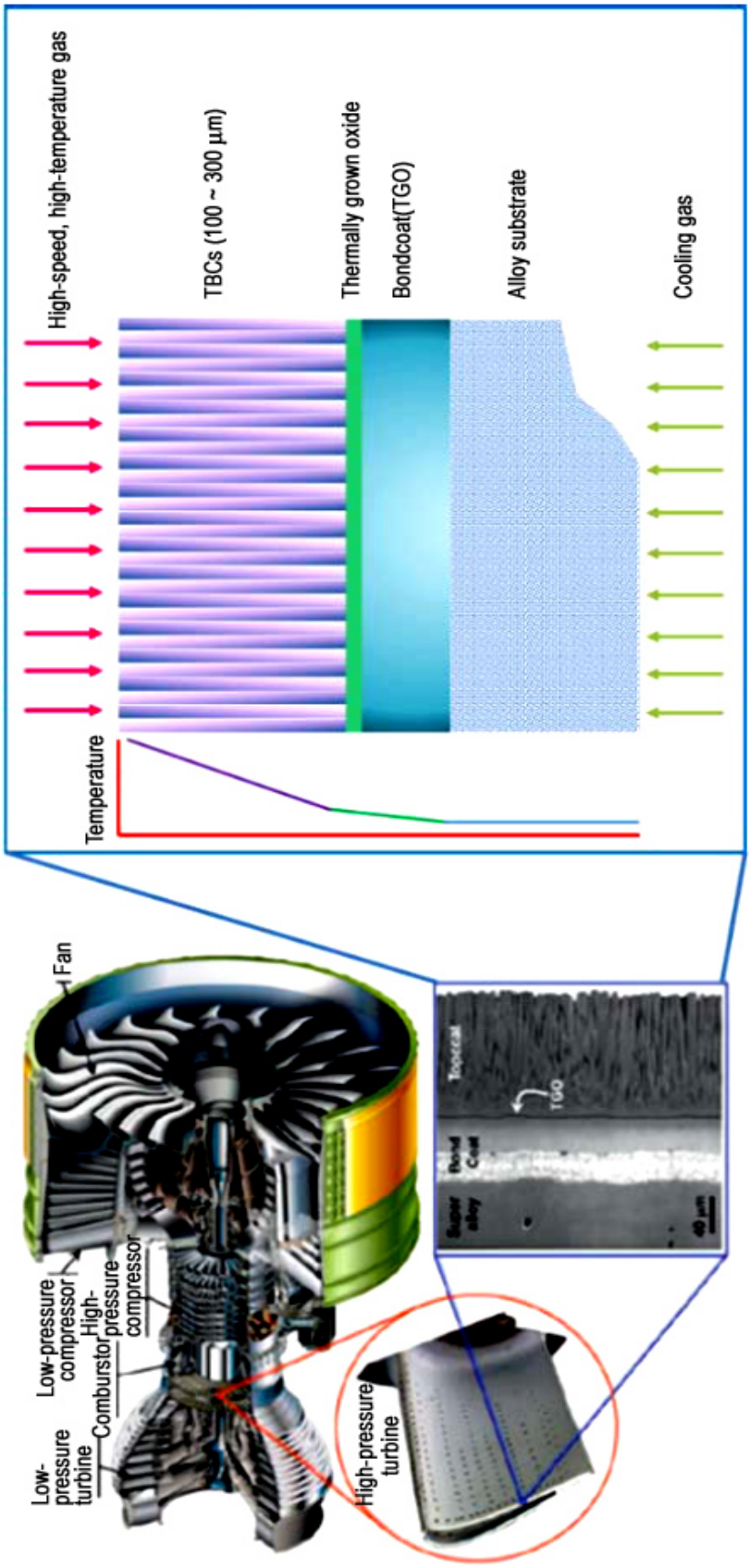

图 2 航空发动机燃烧室中热障涂层体系的构成[18–20]

Figure 2 TBC systems in combustion chamber of aircraft engines [18–20]

表 1 部分热障涂层材料的热物理性质[12, 13, 33–48]

Table 1 Thermophysical properties of some TBC materials [12, 13, 33–48]

Compounds	Thermal conductivity / $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	TECs / $10^{-6} K^{-1}$)
7YSZ	2.3 (700°C)	10.7 (20°C ~ 1000°C)
$RE_2Zr_2O_7$	1.5 ~ 1.6 (800°C)	9.0 ~ 11.6 (1000°C)
$InFeO_3(ZnO)_m$	1.8 ~ 10.0	—
$RE_2Sn_2O_7$	1.8 ~ 5.8 (25°C ~ 1000°C)	8.3 ~ 9.3 (30°C ~1000°C)
$RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$	0.8 ~ 2.2 (25°C ~ 1000°C)	10.4 (1000°C)
$La_2Ce_2O_7$	0.6 (1000°C)	12.3 (300°C ~ 1200°C)
$Nd_2Ce_2O_7$	1.5 (700°C)	11.6 (100°C ~ 1200°C)
$BaZrO_3$	3.4 (1000°C)	8.1 (20°C ~ 1000°C)
$SmZrO_3$	2.1 (1000°C)	—
$Y_3Al_5O_{12}$	3.0 (1000°C)	9.10
$LaMgAl_{11}O_{19}$	1.7 (1000°C)	10.1 (20 ~ 1200°C)
$LaPO_4$	1.8 (700°C)	10.5 (1000°C)
$RE_2Si_2O_7$	1.0 ~ 5.2 (25°C ~ 900°C)	6.0 ~ 9.0
RE_2SiO_5	1.1 ~ 1.6 (1000°C)	6.9 ~ 8.8 (1200°C)
Mullite	3.3 (1127°C)	5.3 (20°C ~ 1000°C)
$Ba_6RE_2Al_4O_{15}$	1.0 (800°C)	11.8 ~ 13.6
Ba_2REAlO_5	0.9 ~2.2 (25°C ~ 1000°C)	11.8 ~ 12.0 (1300°C)
$RENbO_4$	1.3 ~ 3.5 (25°C ~ 900°C)	10.2 ~ 11.7 (1200°C)
$RETaO_4$	1.5 ~ 3.5 (25°C ~ 900°C)	10.0 ~ 11.0 (1200°C)
RE_3TaO_7	1.2 ~ 2.1 (25°C ~ 900°C)	6.0 ~ 11.0 (1200°C)
RE_3NbO_7	1.0 ~ 1.7 (25°C ~ 900°C)	6.0 ~ 11.0 (1200°C)
$RETa_3O_9$	1.4 ~ 2.7 (100°C ~ 900°C)	4.0 ~ 10.2 (1000°C)

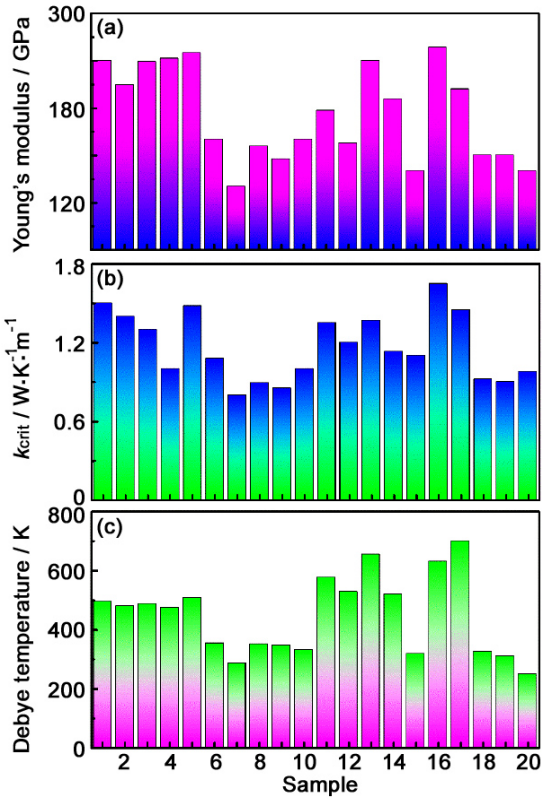

图 3 部分热障涂层材料的性能对比：(a) 杨氏模量；(b) 理论极限热导率；(c) 德拜温度[12, 13, 33–48]

Figure 3 Comparison of (a) Young's moduli, (b) theoretical minimum thermal conductivity and (c) Debye temperature for some TBC materials [12, 12, 33–48]

Materials: (1) 7YSZ; (2) 8YSZ; (3) $La_2Zr_2O_7$; (4) $La_2Sn_2O_7$; (5) $La_2Ce_2O_7$; (6) $YTaO_4$; (7) $EuNbO_4$; (8) La_3TaO_7; (9) La_3NbO_7; (10) $TmTa_3O_9$; (11) $Y_2Si_2O_7$; (12) Y_2SiO_5; (13) $BaZrO_3$; (14) $Yb_4Al_2O_9$; (15) $GdPO_4$; (16) $YbAlO_3$; (17) $Y_4Si_2O_7N_2$; (18) $Ba_6Dy_2Al_4O_{15}$; (19) Ba_2DyAlO_5; (20) $InFeZnO_4$

然而，到目前为止仍没有一种材料能够完全取代 YSZ 作为热障涂层陶瓷应用于燃气轮机和航空发动机中，这是由于在高温下 YSZ 中存在铁弹增韧效果，使其韧性在高温下能够大幅度提高，从而在严苛的环境中能够顺利使用。针对这一情况，哈佛大学 Clarke 教授和加州大学圣塔芭芭拉分校的 Levis 教授提出稀土钽酸盐陶瓷材料具有类似于 YSZ 的铁弹增韧效果，且前期计算结果表明此类陶瓷材料具有极低的热导率，有望取代 YSZ 陶瓷作为新一代的热障涂层材料[49–51]。ZrO_2–$YO_{1.5}$–$TaO_{2.5}$ 三元相图如图 4 所示，随着氧化钇和氧化钽比例的变化，稀土钽酸盐的化学式有三种：$YTaO_4$，Y_3TaO_7 和 YTa_3O_9。前期对其热导率计算结果显示热导率最低值达到 1.0 $W\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}$，远远低于当前使用的 YSZ 陶瓷 (2.0 $W\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}$ ~ 3.0 $W\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}$)。极低的热导率有利于提供更优异的隔热能力，从而提高使用温度。

为了对稀土钽酸盐的热物理性质进行进一步的研究，昆明理工大学冯晶教授课题组采用无压烧结方法制备了致密的稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 和 $RETa_3O_9$ 块体陶瓷材料，对其晶体结构、维氏硬度、断裂韧性、显微组织、高温相稳定性、热膨胀系数和热导率等性质进行了系统的研究[14,47,46,52,53]。本文将从稀土钽酸盐陶瓷的种类、显微组织、力学和热学性质等方面对其研究进展进行介绍，总结了过去研究过程中发现的成果与规律，以期为今后的进一步研究提供理论基础。

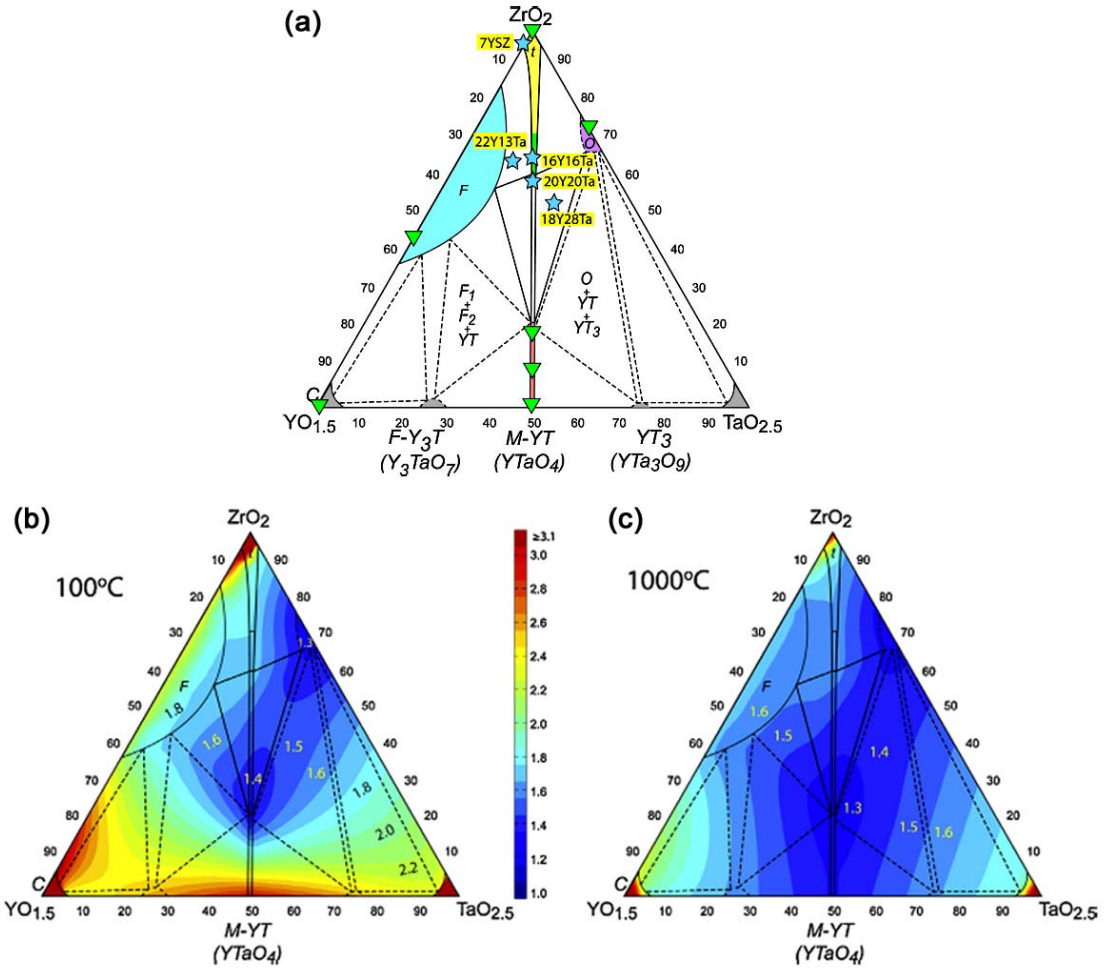

图 4 ZrO_2–$YO_{1.5}$–$TaO_{2.5}$ 三元相图；(a) 三元相图中化合物组成随成分变化趋势；(b) 100°C 下的热导率；(c) 1000°C 下的热导率[49–51]

Figure 4 ZrO_2-$YO_{1.5}$-$TaO_{2.5}$ ternary phase diagram; (a) composition variation; (b) thermal conductivity at 100°C; (c) thermal conductivity at 1000 °C[49–51]

1 晶体结构

根据稀土氧化物 (RE_2O_3) 与氧化钽 (Ta_2O_5) 的化学计量比变化，作为热障涂层材料研究的稀土钽酸盐陶瓷材料有 $RETaO_4$，RE_3TaO_7 和 $RETa_3O_9$ 三种。不同化学计量比的稀土钽酸盐之间晶体结构和热–力学性质均具有较大差异，而热–力学性质的区别则是由晶体结构差异导致的。

1.1 RE_3TaO_7 的晶体结构

通常认为稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 陶瓷的晶体结构由 $M_4^{4+}O_8$ 转变而来：其中四个正四价的 M 原子被三个正三价的稀土离子 (RE^{3+}) 和一个正五价的钽离子 (Ta^{5+}) 取代；而为了维持晶体结构的电中性，晶格中生成一个氧空位，使其氧空位浓度达到 1/8 (12.5%)。由于阴离子和阳离子之间存在的巨大离子半径差，阳离子有序地排列在 M 原子位置处，而氧离子位置不变。

与稀土锆酸盐的晶体结构类似，由于镧系收缩，RE_3TaO_7 陶瓷的晶体结构具有有序–无序转变。通常情况下，RE_3TaO_7 (RE = La ~ Dy, Y) 为有序的正交相，亦称为冰镁晶石型结构；而其余的 RE_3TaO_7 (RE = Ho ~ Lu) 陶瓷中稀土离子半径较小，通常为无序的立方相萤石型结构。RE_3TaO_7 的晶体结构如图 5 所示，随着稀土离子半径减小，其空间点群发生变化。通过固相法制备的 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) 属于 Cmcm 空间群，RE_3TaO_7 (RE = Sm, Eu, Gd, Dy) 属于 Ccmm 空间群，RE_3TaO_7 (RE = Y) 属于 $C222_1$ 空间群，而剩余的无序立方相 RE_3TaO_7 (RE = Ho ~ Lu) 空间群为 Fm–3m。在有序的冰镁晶石型结构 RE_3TaO_7 中，稀土原子有 7 和 8 两种配位数，而钽原子与 6 个氧原子配位形成 TaO_6 八面体。图 5 (d) 所示为理想的萤石型结构 RE_3TaO_7，其中阳离子处由 3/4 的 RE 原子和 1/4 的钽原子组成，阴离子处由 7/8 的氧离子和 1/8 的氧空位组成。由此可知，有序的冰镁晶石型 RE_3TaO_7 其晶体结构由 TaO_6 八面体、REO_7 和 REO_8 多面体组成，而无序的萤石型 RE_3TaO_7 晶体结构则由随机排列的原子构成[54, 55]。

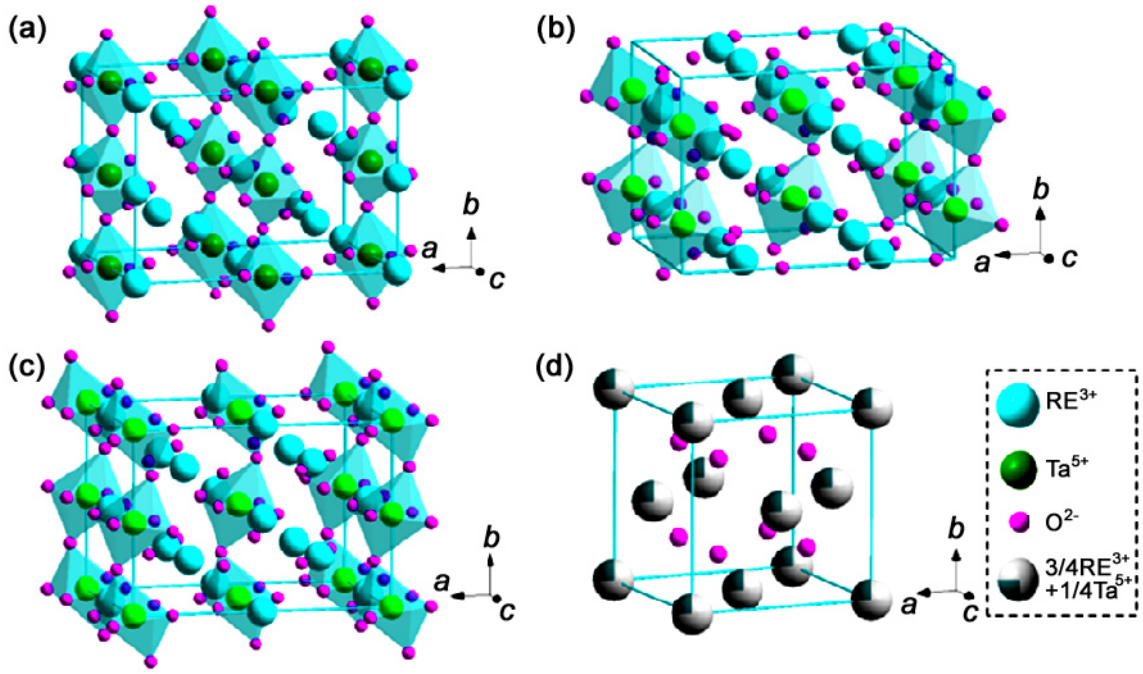

图 5 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 陶瓷材料的晶体结构 [47]

Figure 5 Crystal structure of rare earth tantalates RE_3TaO_7 ceramics [47]

(a) Space group Cmcm; (b) Space group $C222_1$; (c) Space group Ccmm; (d) Space group Fm-3m

1.2 $RETa_3O_9$ 的晶体结构

$RETa_3O_9$ 的化学式亦可写作 $RE_{0.33}TaO_3$，与 ABO_3 型钙钛矿结构类似，因此又称为缺陷钙钛矿结构。$RETa_3O_9$ 的晶体结构如图 5 所示，其中稀土原子位置处由 2/3 的阳离子空位和 1/3 的稀土原子组成，此处的阳离子缺陷浓度为 2/3 (66.7%)，而钽原子与 6 个氧原子配位形成 TaO_6 八面体，这与冰镁晶石型 RE_3TaO_7 晶体结构类似。通过固相法制备的 $RETa_3O_9$ 晶体结构不随稀土离子半径的减小而发生变化，其中 TaO_6 八面体的扭曲程度随着稀土离子半径的减小而增大。如图 5 (b) ~ (d) 所示，TaO_6 八面体在 *c* 和 *b* 轴方向为对称结构，而在 *a* 轴方向为非对称结构。不同的钽原子之间通过氧原子结合，其中 Ta–O–Ta 成键角为 180°。

$RETa_3O_9$ 的热学性质主要与其 TaO_6 八面体和阳离子缺陷浓度相关[46,56,57]。

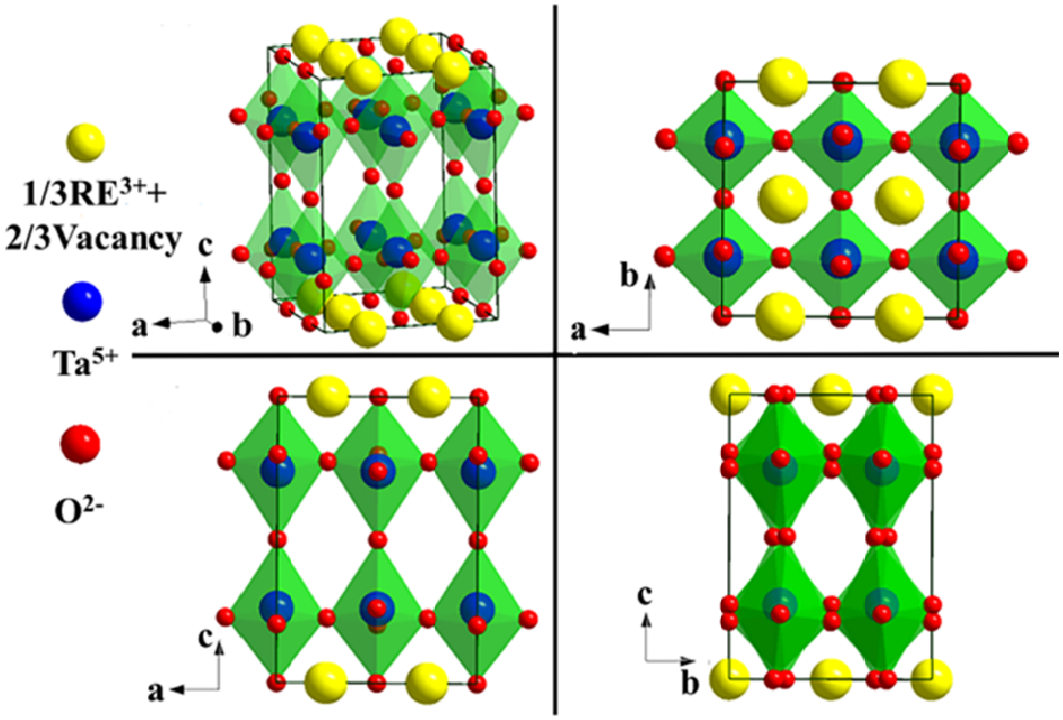

图 6 稀土钽酸盐 $RETa_3O_9$ 陶瓷的晶体结构；(a) 三维视图；(b) 平面 *ab* 视图；(c) 平面 *ac* 视图；(d) 平面 *bc* 视图[46]

Figure 6 Crystal structure of rare earth tantalates $RETa_3O_9$ ceramics: (a) 3D crystal structure; (b) plane *ab*; (b) plane *ac*; (d) plane *bc* [46]

2 显微组织

2.1 RE_3TaO_7 的显微组织

图 7 所示为冰镁晶石型结构的 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)，所有材料的晶粒尺寸均小于 20 μm，其中 La_3TaO_7 的晶粒尺寸最小，而 Gd_3TaO_7 晶粒尺寸最大。所有材料均结晶良好，无裂纹存在，仅发现少量气孔。RE_3TaO_7 的制备温度在 1600°C ~ 1700°C 之间，制备温度随着稀土元素原子序数的增大而提高。通过高分辨投射电子显微镜对其微观形貌进行进一步观察，在 La_3TaO_7 高分辨相观察结果中发现其间距与标准 PDF 卡片中的 (111) 晶面对应，约为 0.487 nm。对其衍射花样进行标定，结果如图 8 所示。有序的多晶衍射花样同时存在于 RE_3TaO_7 (RE = La, Sm) 中，而 Sm_3TaO_7 高分辨相的观察结果中则发现其间距与标准 PDF 卡片中的 (201) 晶面对应[52]。

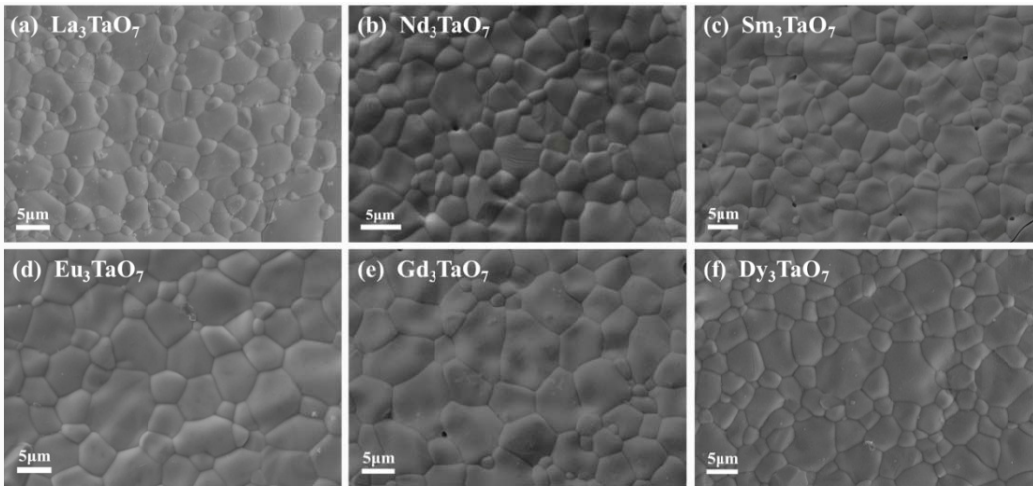

图 7 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) 陶瓷的显微组织[52]
Figure 7 Microstructure of rare earth tantalates RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) ceramics [52]

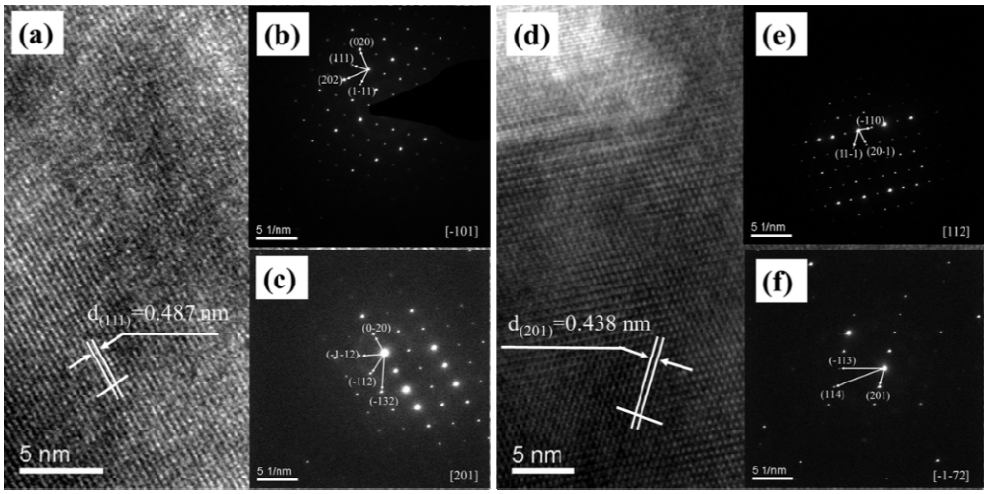

图 8 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 (RE = La, Sm) 陶瓷高分辨投射电子显微镜图；(a) La_3TaO_7 高分辨相；(b) La_3TaO_7 衍射花样；(c) La_3TaO_7 衍射花样；(d) Sm_3TaO_7 高分辨相；(e) Sm_3TaO_7 衍射花样；(f) Sm_3TaO_7 衍射花样[52]
Figure 8 HRTEM test results of rare earth tantalates RE_3TaO_7 (RE = La, Sm) ceramics: (a) HRTEM of La_3TaO_7; (b) diffraction pattern of La_3TaO_7 along $[\bar{1}01]$; (c) Diffraction pattern of La_3TaO_7 along [201]; (d) HRTEM of Sm_3TaO_7; (e) Diffraction pattern of Sm_3TaO_7 along [112]; (f) Diffraction pattern of Sm_3TaO_7 along $[\bar{1}\bar{7}2]$

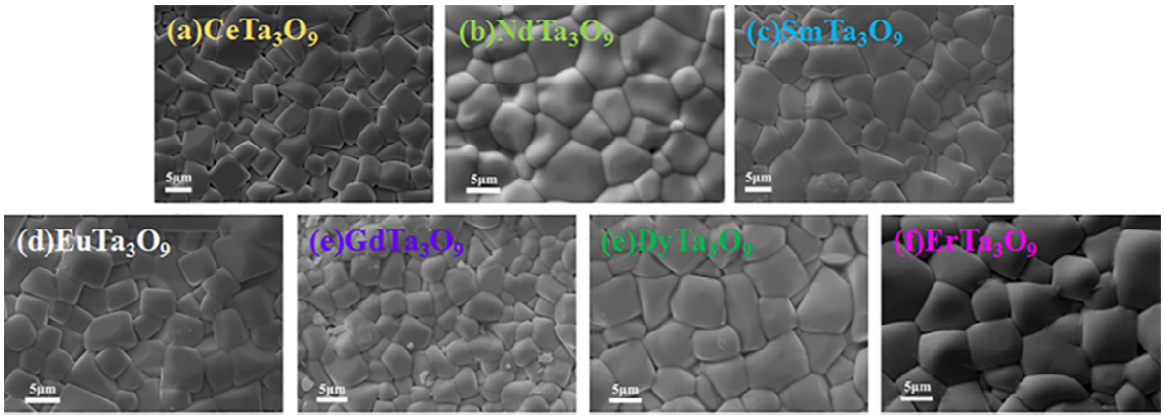

图 9 稀土钽酸盐 $RETa_3O_9$ (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) 陶瓷的显微组织[46]
Figure 9 Microstructure of rare earth tantalates $RETa_3O_9$ (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) ceramics[46]

2.2 $RETa_3O_9$ 的显微组织

固相法制备的稀土钽酸盐 $RETa_3O_9$ 陶瓷显微组织与 RE_3TaO_7 陶瓷类似。图 9 显示其晶体尺寸小于 20 μm。随着稀土元素种类的变化，其显微组织无明显变化规律。然而，$RETa_3O_9$ 陶瓷所需的制备温度明显低于 RE_3TaO_7 陶瓷，其为 1500°C ~ 1700°C，且保温时间均小于 10 h。制备温度的变化主要与稀土氧化物含量有关。稀土氧化物的熔点高于氧化钽，在 RE_3TaO_7 陶瓷中稀土与钽的化学计量比为 3:1，而在 $RETa_3O_9$ 陶瓷中稀土与钽的比例为 1:3 [46]。

表 2 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) 陶瓷的平均声速 (V_M)、杨氏模量 (E)、体模量 (B)、剪切模量 (G)、维氏硬度 (H_V)、格林奈森常数 (γ)、泊松比 (v)、德拜温度 (T_D) 和理论极限热导率(k_{min}) [52]

Table 2 Mean acoustic velocity (V_M), Young's moduli (E), bulk moduli (B), shear moduli (G), Vickers hardness (H_V), Grüneisen parameter (γ), Poisson's ratio (v), Debye temperature (T_D) and theoretical minimum thermal conductivity (k_{min}) of rare earth tantalates RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) ceramics [52]

RE	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy
V_M / m·s^{-1}	2925	3261	3304	3486	3481	3711
E / GPa	131	147	212	234	258	239
B / GPa	99.7	92.5	153.1	171.5	192.8	183.2
G / GPa	51.1	59.8	83.5	92.4	101.0	93.0
H_V / GPa	5.1	5.2	10.8	10.5	10.6	10.8
v	0.27	0.23	0.27	0.27	0.27	0.28
γ	1.53	1.49	1.53	1.61	1.64	1.66
T_D / K	351	399	406	444	436	466
k_{min} / W·K^{-1}·m^{-1}	0.88	1.04	1.00	1.15	1.15	1.18

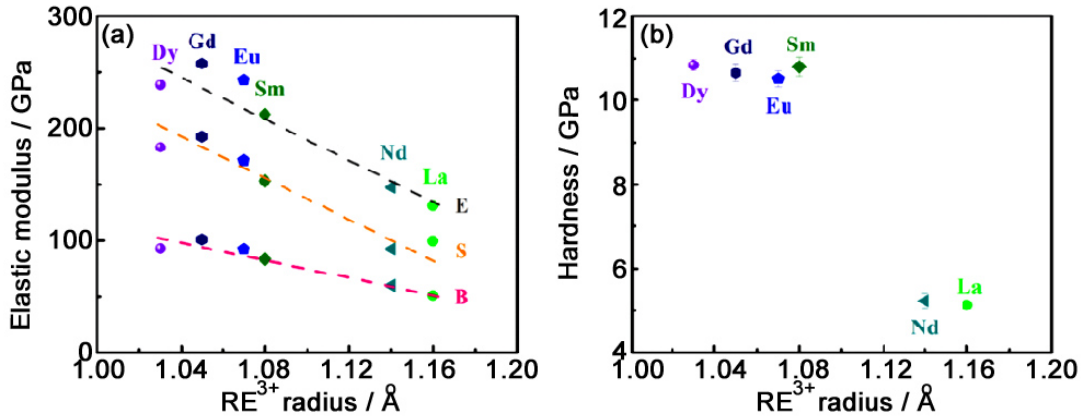

图 10 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) 陶瓷的 (a) 弹性模量和 (b) 维氏硬度[52]

Figure 10 (a) Elastic moduli and (b) Vickers hardness of rare earth tantalates RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) [52]

3 力学性质

3.1 RE_3TaO_7 的力学性质

RE_3TaO_7 陶瓷的弹性模量列于表 2。可以看出，RE_3TaO_7 陶瓷的杨氏模量随着稀土离子半径的减小而增大 (131.0 GPa ~ 260.0 GPa)。类似的变化趋势也存在于体模量和剪切模量中，如图 10 (a) 所示。RE_3TaO_7 (RE = Sm, Eu, Gd, Dy) 陶瓷的杨氏模量几乎是 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) 陶瓷的两倍，这

是由镧系收缩导致的。

一般情况下，杨氏模量随着键强的增强而增大，随键长的减小而增大。晶体结构分析显示，随着稀土离子半径的减小，RE_3TaO_7 陶瓷的平均键长不断减小，同时稀土离子的电负性随着离子半径的减小而增大，能够有效增强键强。RE_3TaO_7 陶瓷杨氏模量的变化趋势表明其晶格能随着稀土离子半径的减小而增大。晶格能可由以下关系计算得到[58]：

$$U = \frac{N_A A_M z^+ z^- e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{1}$$

式中，N_A、A_M、z、r_0、e 和 n 分别为阿伏伽德罗常数、马德隆常数、离子电荷、离子间平均距离、电荷以及 Born 指数。在相同晶体结构的化合物中，晶格能随着离子平均间距的减小而增大，而 RE_3TaO_7 陶瓷杨氏模量的变化趋势也表明其晶格能可能具有类似的趋势。然而对于具有萤石型或焦绿石型结构的稀土氧化物陶瓷而言，晶格中原子的有序排列能够增大晶格能，而且晶体结构的稳定性会随着稀土离子与钽离子半径比的增大而增强[65]。在 RE_3TaO_7 中，TaO_6 八面体的扭曲程度随着稀土离子半径的减小而增大，晶格中共价键间的相互作用也会对晶格能产生影响；对其他稀土氧化物陶瓷的研究表明，晶格中共价键特性随着稀土离子半径的减小而减小。萤石型 RE_3TaO_7 陶瓷的的晶体结构稳定性主要取决于 TaO_6 八面体，因此 RE_3TaO_7 陶瓷的晶格能不仅仅与杨氏模量相关，也受到晶体结构、稀土离子半径等因素的影响。

从图 10 (b) 可以看出，不同晶体结构的 RE_3TaO_7 陶瓷硬度相差较大。RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) 陶瓷的硬度约为 5.0 GPa，而 RE_3TaO_7 (RE = Sm, Eu, Gd, Dy) 陶瓷的硬度约为 10.0 GPa，这与其杨氏模量的变化趋势一致。由此可见，RE_3TaO_7 陶瓷的力学性质主要取决于晶体结构和键强。RE_3TaO_7 (RE = Sm, Eu, Gd, Dy) 陶瓷比 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) 陶瓷具有更强的键强和晶体结构稳定性，从而具有更高的杨氏模量和硬度。

3.2 $RETa_3O_9$ 的力学性质

图 11 (a) 显示，随着稀土离子半径的减小，$RETa_3O_9$ 陶瓷的维氏硬度并没有表现出明显的变化规律，其值较低，约为 9.0 GPa。通常情况下维氏硬度随着材料致密度的增大而增大，同时晶粒尺寸和气孔率对维氏硬度也有明显作用，晶粒及晶界能够有效阻碍形变的产生而使硬度提高。因此，$RETa_3O_9$ 陶瓷均匀的晶粒尺寸和较高的致密度能够有效增大维氏硬度，从而减少材料中裂纹的产生，降低由残余热应力产生的损坏并提升材料的断裂韧性。此外，断裂韧性也是一种评价材料能否作为热障涂层应用的力学参数。当

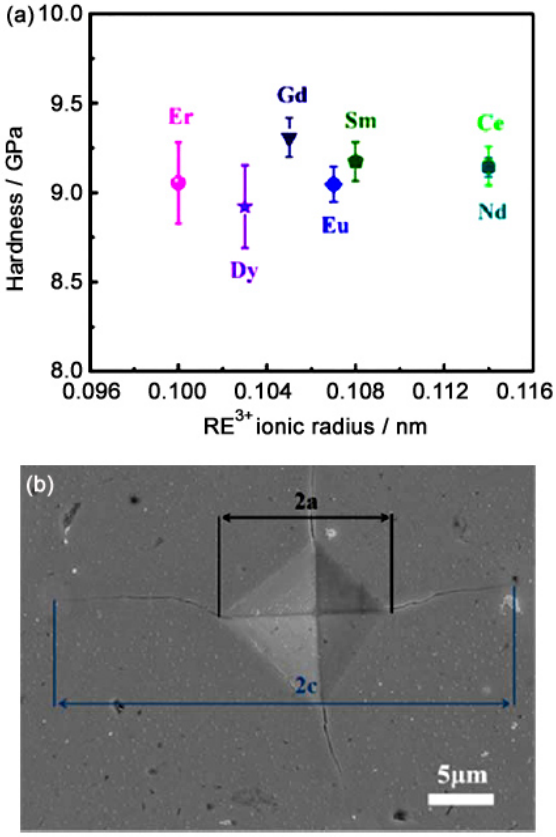

图 11 稀土钽酸盐 $RETa_3O_9$ (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) 陶瓷的 (a) 维氏硬度及 (b) 表面压痕形貌 [46]

Figure 11 (a) Vickers hardness and (b) indentation crack of rare earth tantalates$RETa_3O_9$ (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) ceramics [46]

前 YSZ 仍然无法被其他材料取代的原因之一就是其具有良好的高温韧性。根据材料表面形成的压痕裂纹尺寸，可以对 $RETa_3O_9$ 陶瓷的断裂韧性 K_{IC} 进行估算 [59]：

$$K_{IC} = 5.1636 H_V \frac{a^2}{c^{3/2}} \tag{2}$$

式中的 a 和 c 分别为压痕的对角线半长和压痕裂纹半长，如图 11 (b) 所示。根据公式计算得到 $RETa_3O_9$ 的断裂韧性分别约为 1.0 MPa·m$^{1/2}$ ~ 1.5 MPa·m$^{1/2}$。较高的断裂韧性能够减少由外来粒子冲击涂层导致的损失。一般可以通过向 $RETa_3O_9$ 陶瓷中掺杂氧化锆或者氧化铝来提升其断裂韧性。

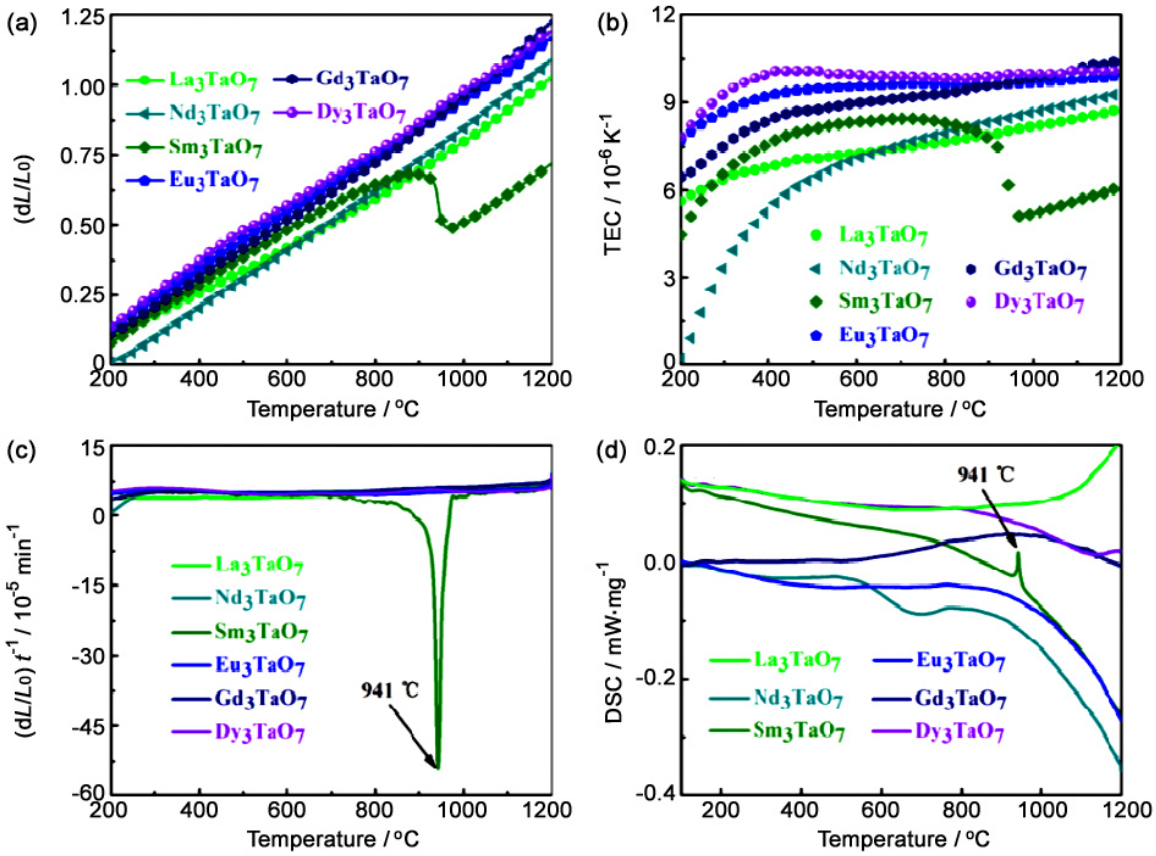

图 12 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) 陶瓷的热膨胀特性

Figure 12 Thermal expansion performance of rare earth tantalates RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) (a) thermal expansion rate; (b) thermal expansion coefficient (TEC); (c) primary differential curves; (d) DSC curves [52]

3.3 热膨胀系数

热膨胀系数是评价材料能否作为热障涂层使用的另一个重要热学性质。较高的热膨胀系数能够有效减小热障涂层与粘结层及合金基体之间的热失配从而减小热应力的产生，延长热障涂层陶瓷材料的使用寿命。

3.3.1 RE_3TaO_7 的热膨胀系数

热机械测试仪测试过程中得到的 RE_3TaO_7 变形量随温度变化趋势如图 12 (a) 所示。除了 Sm_3TaO_7 之外，其余试样的变形量均随着温度的升高而增大，没有负膨胀现象。图 12 (b) 显示

RE_3TaO_7 陶瓷的热膨胀系数随着温度的升高而增大，其最大值为 10.6×10^{-6} K^{-1} (1200 °C)。

Sm_3TaO_7 的热膨胀系数先随着温度的上升而增大，但在 941°C 左右有一个急剧的下降，这可能是由于相变导致的。通过热机械分析仪测定材料的热膨胀系数时，所得到的一次微分曲线可用于表征其相变温度。图 12 (c) 显示 Sm_3TaO_7 的一次微分曲线在 941°C 左右得到最小值，说明其相变温度为 941°C，而类似现象并没有出现在其他试样中。这与热膨胀系数的测试结果一致。为了确认高温相稳定性，我们利用差热分析确定其相变，图 12 (d) 表明，随着温度的升高，仅仅在 Sm_3TaO_7 的 DSC 曲线中出现了一个吸热峰，其温度约为 941°C。这与一次微分曲线的结果一致，证明在 Sm_3TaO_7 中确实存在相变。

此外，RE_3TaO_7 (RE = Eu, Gd, Dy) 陶瓷的热膨胀系数 (10.0×10^{-6} K^{-1} ~ 10.6×10^{-6} K^{-1}, 1200°C) 明显高于 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) (8.8×10^{-6} K^{-1} ~ 9.3×10^{-6} K^{-1}, 1200 °C)，这是由于不同的晶体结构和不同的晶格能导致的。本文第 2 章中的分析已经指出，晶体结构无序性随着稀土离子半径的减小而增大，而在萤石型 RE_3TaO_7 陶瓷中原子排列的有序性导致了晶格能的增大。

3.3.2 $RETa_3O_9$ 的热膨胀系数

图 13 (a) 和 (b) 分别为 DSC 测试过程中试样质量及其吸热和放热量随温度的变化趋势。在图 13 (a) 中，DSC 曲线无明显突变区域，说明在测试温度范围内 $RETa_3O_9$ 陶瓷无相变发生，具有优异的高温稳定性，而其加热过程中表现出了少量的质量损失，这是由于试样中含有一定的水分，水分随着温度升高而蒸发所导致的。

图 13 (c) 所示的 $RETa_3O_9$ 陶瓷热膨胀系数随温度的变化趋势与 $La_2Ce_2O_7$ 类似：在较低温度下热

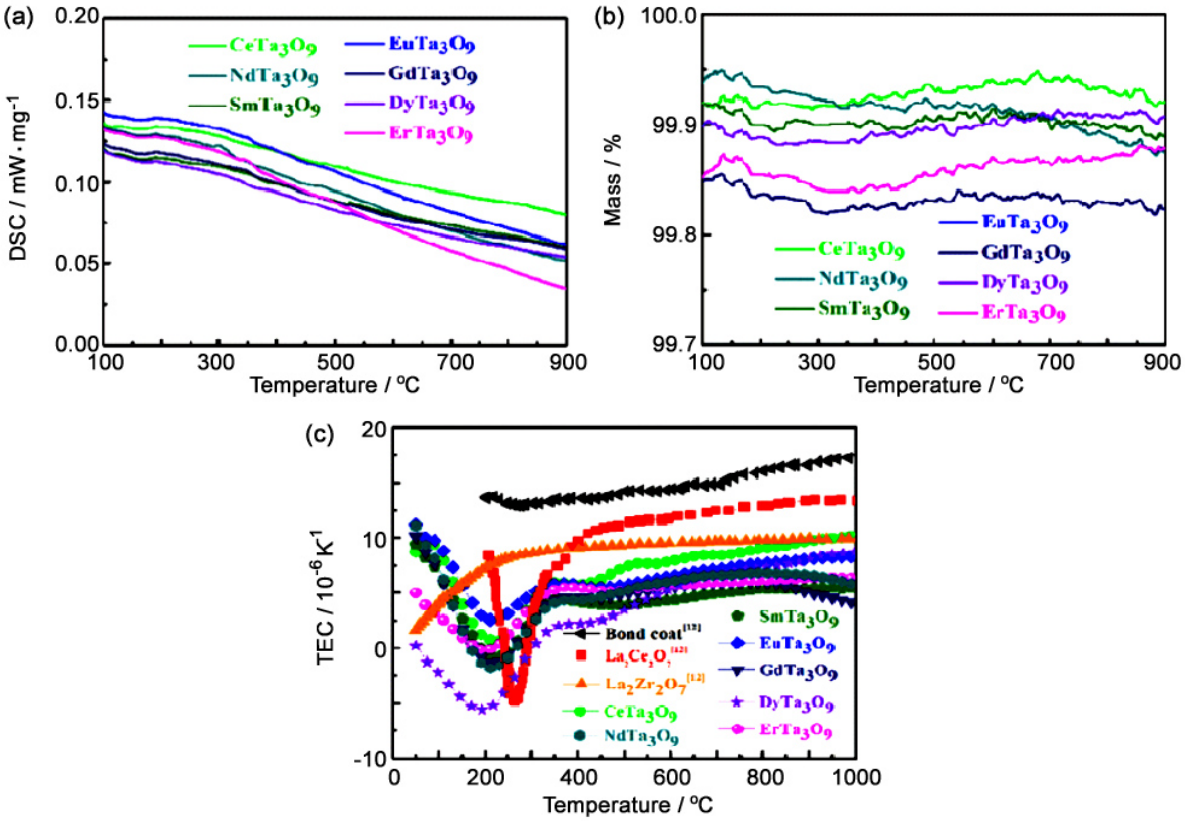

图 13 稀土钽酸盐 $RETa_3O_9$ (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) 陶瓷的热学性质 [46]

Figure 13 Thermal properties of rare earth tantalates$RETa_3O_9$ (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) ceramics (a) DSC curves; (b) TG curves; (c) TECs [46]

膨胀系数随着温度的上升而减小，在 210°C 左右达到最小值，之后随着温度的上升而增大。钙钛矿型结构的 $RETa_3O_9$ 陶瓷具有热收缩现象是由于在相对低的温度下晶体结构中的 TaO_6 和 REO_8 多面体有序性随着温度升高而增大[60]。在多面体中，金属离子和氧离子的间距随着多面体有序性的增大而减小，从而导致 $RETa_3O_9$ 陶瓷晶胞体积随着温度的升高而收缩。在一定温度下，当多面体中金属离子和氧离子的间距达到最小值后，随着温度的继续升高，其有序性保持不变而晶胞体积开始随着温度的升高而增大。图 13 (c) 表明，在 1000 °C 时，$RETa_3O_9$ 陶瓷的热膨胀系数最高约为 10.2×10^{-6} K^{-1}。

3.4 热导率

3.4.1 RE_3TaO_7 的热导率

从图 14 (a) 可以看出，RE_3TaO_7 陶瓷的热容随着温度的上升而增大，其值较小，为 0.29 $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ ~ 0.43 $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ (25°C ~ 900°C)。图 14 (b) 显示 RE_3TaO_7 陶瓷的热扩散系数 α 随着温度的升高不断下降，且与温度 T 之间呈现明显的 $\alpha \propto T^{-1}$ 关系。在从室温到 900°C 的温度范围内，热扩散系数为 0.37 mm^2/s ~ 0.82 mm^2/s，RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) 明显低于 RE_3TaO_7 (RE = Sm, Eu, Gd, Dy)，这可能是由其晶体结构不同导致的。RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) 陶瓷的热扩散系数在较高温度下 (≥ 600°C) 随着温度的升高而增大，这可能是由热辐射效应导致的。图 14 (c) 显示 RE_3TaO_7 陶瓷的热导率随温度的升高而下降，其值为 1.1 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ~ 2.1 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (25°C ~ 900°C)，明显低于 YSZ，与 $RE_2Zr_2O_7$ 接近。

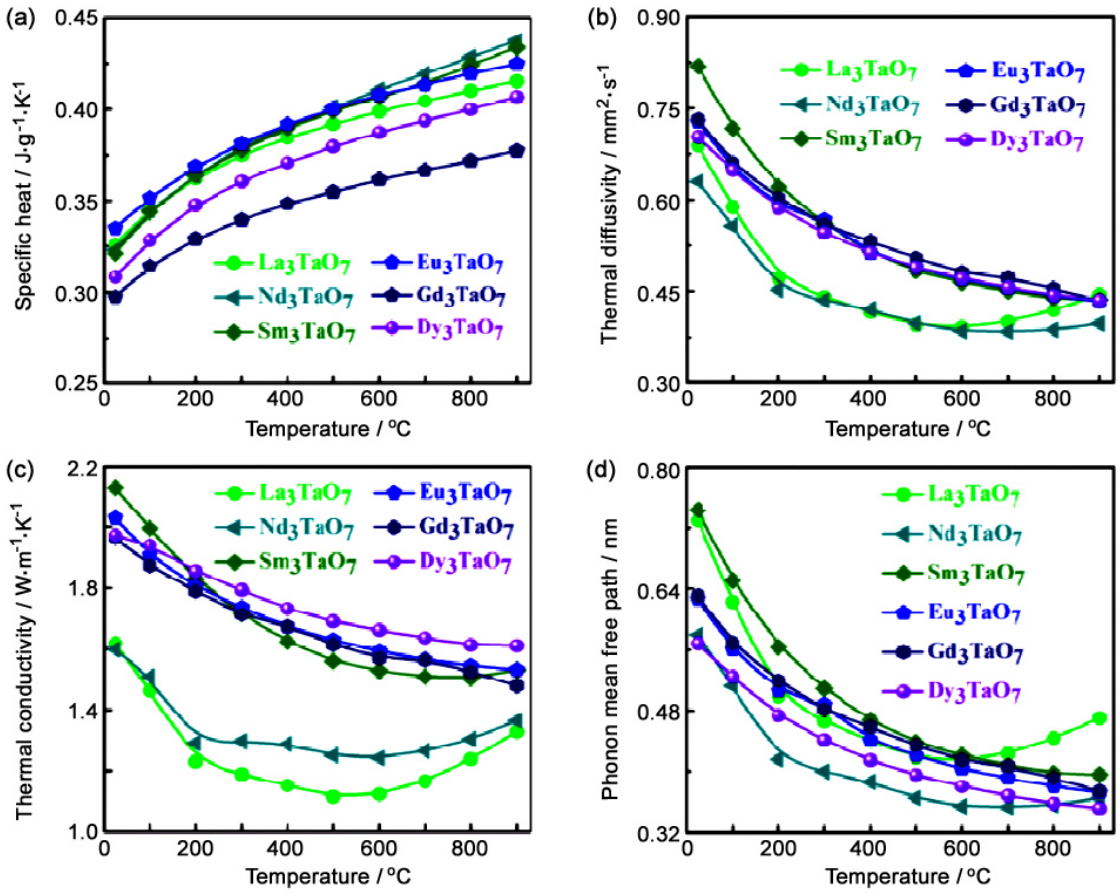

图 14 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) 陶瓷的热学性质[52]

Figure 14 Thermal properties of rare earth tantalatesRE_3TaO_7 (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) ceramics [52]

(a) specific heat; (b) thermal diffusivity; (c) thermal conductivity; (d) phonon mean free path

根据德拜声子理论，当热是由声子传导的时候，增强声子散射可以降低热导率；热导率主要取决于声子平均自由程 l [26]：

$$l = \frac{3\alpha}{V_{\mathrm{M}}} \tag{3}$$

式中 V_{M} 为声子平均速度。

图 14 (d) 显示声子平均自由程随着温度的升高而降低，其趋势与热扩散系数及热导率一致。声子平均自由程最小值为 0.35 nm。由于 RE_3TaO_7 陶瓷的晶粒尺寸为 1 μm ~ 10 μm，远远大于声子平均自由程，因此晶界对声子的散射左右可以忽略不计。由晶体结构分析可知，在 RE_3TaO_7 的晶格中不存在氧离子空位和阳离子空位等缺陷，在此类陶瓷材料中晶格缺陷对声子的散射作用也可忽略不计。所以，RE_3TaO_7 陶瓷的短声子平均自由程和低热导率应该是由声子间强烈的非简谐振动引起的。晶格振动的非简谐性主要由格林奈森常数 γ 来表征，德拜温度 T_{D} 以及理论最小热导率 $k_{\min}$ 也是表征材料热导率的重要指标[61]：

$$\gamma = \frac{3}{2}\left(\frac{1+\upsilon}{2-3\upsilon}\right) \tag{4}$$

$$T_{\mathrm{D}} = \frac{h}{\kappa_{\mathrm{B}}}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} V_{\mathrm{M}} \tag{5}$$

式中 h 为普朗克常数，k_{B} 为波茨尔曼常数，N 是每个晶胞中的原子数，V 是晶胞体积。

已经发展出了许多关于计算理论最小热导率 $k_{\min}$ 的模型。其中以 Clarke 模型和 Cahill 模型 ($k_{\min 2}$) 最具代表性。根据 Clarke 模型，材料的理论最小热导率 $k_{\min 1}$ 为[63]：

$$k_{\min 1} = 0.87 k_{\mathrm{B}} \Omega_a^{-2/3}\left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2} \tag{6}$$

式中，E 为弹性模量，ρ 为材料的密度，

$$\Omega_{\mathrm{a}} = \frac{\psi}{N\rho N_{\mathrm{A}}} \tag{7}$$

式中 ψ 为单个晶胞的总原子质量。

根据 Cahill 模型，材料的理论最小热导率 $k_{\min 2}$ 为[62]：

$$k_{\min 2} = \frac{\kappa_{\mathrm{B}}}{2.48} N^{2/3}\left(2V_{\mathrm{T}} + V_{\mathrm{L}}\right) \tag{8}$$

式中 V_{T} 为横波速度，V_{L} 为纵波速度。

在具有相同晶体结构的 RE_3TaO_7 (RE = Sm, Eu, Gd, Dy) 陶瓷中，格林奈森常数随着稀土离子半径的减小而增大，La_3TaO_7 的格林奈森常数最大，这与热导率情况一致。RE_3TaO_7 陶瓷的德拜温度随着稀土离子半径的减小而增大，德拜温度越高表明其热导率越高。通常情况下，由 Clarke 模型和 Cahill 模型计算得到的极限热导率相差无几。因此可以得知 RE_3TaO_7 陶瓷的低热导率来源于其强烈的非简谐声子散射，这是由其特殊的萤石型晶体结构导致的；且 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) 陶瓷的热导率明显低于 RE_3TaO_7 (RE = Sm, Eu, Gd, Dy) 陶瓷。在高温下 (≥ 600°C)，RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) 陶瓷的热导率表现出轻微的上升趋势，这是由热辐射效应导致的。在高温下焦绿石型晶体结构的氧化物陶瓷

具有比萤石型晶体结构的氧化物陶瓷更强的热辐射效应。RE_3TaO_7 陶瓷晶体结构有序性随着稀土离子半径的减小而增大；因此 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) 陶瓷具有更强的热辐射效应，从而导致高温下热扩散系数和热导率的上升。

3.4.2 $RETa_3O_9$ 的热导率

根据纽曼–科普定律计算得到的 $RETa_3O_9$ 陶瓷热容如图 15 (a) 所示。由于体积膨胀和声子激发，$RETa_3O_9$ 陶瓷的热容随着温度的升高而不断降低。$RETa_3O_9$ 陶瓷的热容低于当前研究最多的热障涂层材料 YSZ 和 $La_2Zr_2O_7$ 陶瓷，其值为 0.31 $J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$ ~ 0.42 $J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$ (100°C ~ 900°C)。较低的热容说明 $RETa_3O_9$ 陶瓷可能具有较低的的热导率，这有利于提升其隔热能力。从图 15 (b) 看看，$RETa_3O_9$ 陶瓷的热扩散系数较低 (0.50 mm^2/s ~ 0.83 mm^2/s，100°C ~ 900°C)，在低温下其随着温度的上升而减小，但当温度高于 600°C 时，热扩散系数随着温度的升高而增大，这可能是由于热辐射效应导致的。在 $RETa_3O_9$ 陶瓷中存在一定的气孔，它们是强烈的声子散射中心，能够有效散射声子从而降低热扩散系数。$RETa_3O_9$ 陶瓷的热扩散系数明显低于 YSZ 和 $La_2Zr_2O_7$ 陶瓷，这表明 $RETa_3O_9$ 陶瓷具有更低的热导率。此外，$RETa_3O_9$ 陶瓷的热扩散系数随着稀土原子质量的增大而减小。大分子质量的晶体结构能够有效散射声子从而降低热导率，然而 Era_3O_9 和 $CeTa_3O_9$ 之间的热扩散系数差达到了 30%，它们之间的分子质量差仅仅为 3.2%；注意到它们之间的离子半径差达到了 13.2%，这可能也是导致 $RETa_3O_9$ 陶瓷热扩散系数急剧下降的原因之一。另外一个原因可能是扭曲的 TaO_6 八面体对声子的散射作用，$RETa_3O_9$ 晶体结构中的 TaO_6 八面体扭曲程度随着稀土离子半径的减小而增大，晶体结构对称性的降低能够增强声子散射降低热扩散系数。

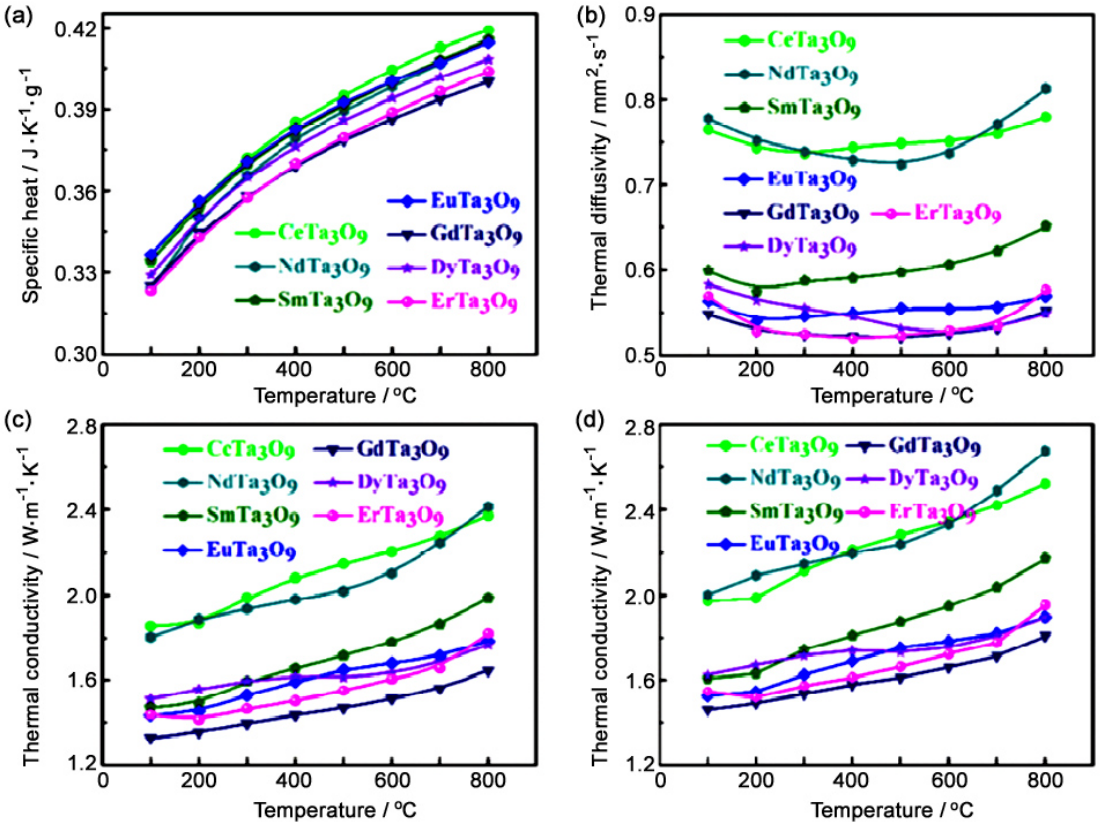

图 15 稀土钽酸盐 $RETa_3O_9$ (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) 陶瓷的热学性质[46]

Figure 15 Thermal properties of rare earth tantalates $RETa_3O_9$ (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) [46]
(a) specific heat; (b) thermal diffusivity; (c) thermal conductivity; (d) thermal conductivity of dense sample

$RETa_3O_9$ 陶瓷的热导率如图 15 (c) 所示，致密试样的热导率如图 15 (d) 所示。$RETa_3O_9$ 的热导率约为 1.3 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ ~ 2.4 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ (100°C ~ 900°C)，明显低于 YSZ 和 $La_2Zr_2O_7$。在所有试样中，$GdTa_3O_9$ 具有最低的热导率约为 1.3 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ ~ 1.6 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ (100°C ~ 900°C)。此外，随着稀土离子半径的减小 $RETa_3O_9$ 的热导率不断减小，这可能是由于稀土钽酸盐 $RETa_3O_9$ 陶瓷中不同类型的声子散射机制导致的。$RETa_3O_9$ 陶瓷的晶体结构符合由 Clarke 提出的低热导率材料选取原则：$RETa_3O_9$ 的分子质量大于 2000，晶体结构复杂。而这也正是 $RETa_3O_9$ 陶瓷作为热障涂层材料得到研究的原因之一。在 $RETa_3O_9$ 陶瓷中，热是由声子传到的，而声子一般能够被复杂的晶体结构、晶格缺陷和晶界散射从而降低热导率。在高温下，热辐射效应也能够有效传热从而影响热导率。

热导率 κ 通常可以由以下公式计算得到[64]:

$$\kappa = \frac{1}{3} C V_{\mathrm{M}} l \tag{9}$$

式中，C 为热容，V_{M} 为平均声速，l 为声子平均自有程。

当传热的介质为具有一定频率的波 (即晶格振动波或者电磁波) 时，式 (9) 可以表达为[65]：

$$\kappa = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\mathrm{m}}} C(\omega) V_{\mathrm{M}} l(\omega) \mathrm{d}\omega \tag{10}$$

式中，$C(\omega)\mathrm{d}\omega$ 为积分间隔为 $\mathrm{d}\omega$ 的波对热容的影响；当温度高于材料的德拜温度时，$C(\omega)$ 保持不变。$l(\omega)$ 为声子平均自由程，其随着频率发生变化。平均声速 V_{M} 主要受到原子间相互作用力的影响。因此，热导率通常取决于声子平均自由程。强烈的声子散射能够减小声子平均自由程，短的声子自由程导致低热导率。

在绝缘体中，特定频率声子的平均自由程 $l(\omega,T)$ 随温度的变化为[66, 67]：

$$\frac{1}{l(\omega,T)} = \frac{1}{l_{\mathrm{i}}(\omega,T)} + \frac{1}{l_{\mathrm{d}}(\omega,T)} + \frac{1}{l_{\mathrm{b}}} \tag{11}$$

式中，$l_{\mathrm{i}}(\omega,T)$、$l_{\mathrm{d}}(\omega,T)$ 和 l_{b} 分别为本征晶格散射、点缺陷散射和晶界散射产生的声子平均自由程。

$RETa_3O_9$ 陶瓷的晶粒尺寸为微米级别，其值远远大于声子平均自由程。因此，$RETa_3O_9$ 陶瓷中晶界散射对热导率的影响可以忽略不计。

晶格点缺陷例如氧空位和阳离子空位都能够有效散射声子，降低热导率[66]。在 $RETa_3O_9$ 陶瓷的晶体结构中，稀土离子位置处的阳离子由 1/3 的稀土离子和 2/3 的阳离子空位组成，高浓度的阳离子空位是产生低热导率的原因之一。

除此之外，$RETa_3O_9$ 陶瓷复杂的晶体结构也会导致强烈的本征晶格声子散射降低热导率：第一，$RETa_3O_9$ 陶瓷具有较大的分子质量，约为 2000；第二，在 $RETa_3O_9$ 陶瓷晶格中存在着五种处于不同位置的氧离子，增加了晶体结构的复杂程度，而阳离子空位的存在会改变阳离子的配位情况；第三，非对称性 TaO_6 八面体的存在。

图 15 (d) 显示 $RETa_3O_9$ 陶瓷中不同试样之间热导率的差别最大可以达到 20%，而它们之间分子质量差仅为 3.2%，因此热导率之间的巨大差别应该是由其他因素导致的。根据前人的研究我们知道，在沸石、硅酸盐及硅铝酸盐等材料的晶体结构中存在着 SiO_4 四面体类型的网状结构，在室温下这类材料的热导率达到 1.5 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$，由这种特殊结构产生的低热导率被称为类玻璃热导率。这类材料的共同点是复杂的网状结构单元使得 SiO_4 四面体中的每一个 Si 原子均有独特的原子环境。在 $RETa_3O_9$ 陶瓷的晶体结构中存在着类似的网状结构，即 TaO_6 八面体。$RETa_3O_9$ 陶瓷晶体结构中存在

扭曲的 TaO_6 八面体，这将会进一步提升晶格的复杂程度，并且 TaO_6 八面体的畸变程度是随着稀土离子半径的减小逐渐增大的。所有这些表明，$RETa_3O_9$ 陶瓷中的 TaO_6 八面体是无序的，这与硅铝酸盐中的 SiO_4 四面体情况类似。因而，$RETa_3O_9$ 陶瓷中的 TaO_6 八面体能够有效散射声子、减小声子平均自由程，从而获得较低的热导率。此外，由于 TaO_6 八面体的畸变程度是随着稀土离子半径的减小而逐渐增大，由此产生的声子散射效应也不断增强，使得不同 $RETa_3O_9$ 陶瓷之间的热导率差值达到 20%。

通常情况下，绝缘材料的热导率随着温度的升高而降低，具有较明显的 $\kappa \propto T^{-n}$ (n = 1, 2, 3…) 关系。图 15 (d) 显示的 $RETa_3O_9$ 陶瓷热导率随温度变化规律异于 YSZ 和 $La_2Zr_2O_7$，其随着温度的升高而增大，这可能与其特殊的晶体结构有关。$RETa_3O_9$ 陶瓷的晶体结构由钙钛矿型 ABO_3 结构演变而来，在 $RETa_3O_9$ 陶瓷晶体结构中 A 位阳离子仅仅部分由稀土阳离子构成[57]。有研究表明[68]，通过在 A 位中引入不同浓度阳离子空位，可以使 $SrTiO_3$ 的热导率随温度变化规律逐渐由典型的 $\kappa \propto T^{-1}$ 向非晶态转变，即热导率随着温度的上升而增大。稀土钽酸盐 $RETa_3O_9$ 陶瓷晶体结构中的 A 位阳离子空位浓度高达 66.7%，远远高于 $SrTiO_3$。高浓度的 A 位阳离子空位能够产生“振荡”式晶格振动，有利于热能的传导从而升高热导率。此外， $RETa_3O_9$ 陶瓷在高温下存在明显的热辐射效应，这也是

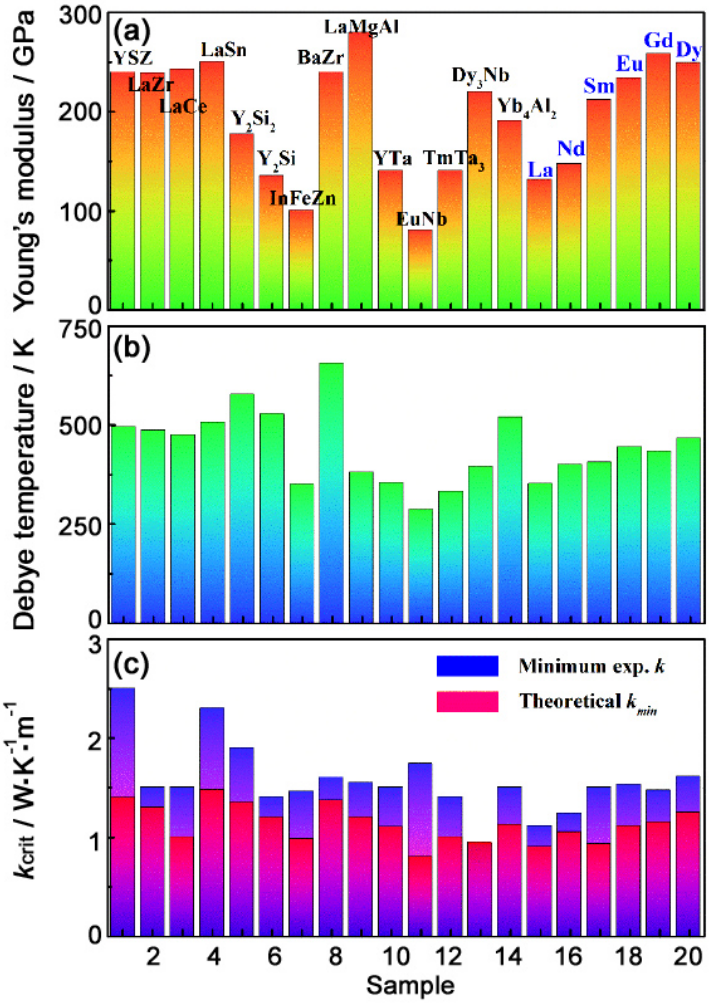

图 16 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 陶瓷与其他热障涂层材料性能对比

Figure 16 Comparisons of rare earth tantalates RE_3TaO_7 ceramics with other TBC substances

(a) Young's moduli; (b) Debye temperature; (c) thermal conductivity

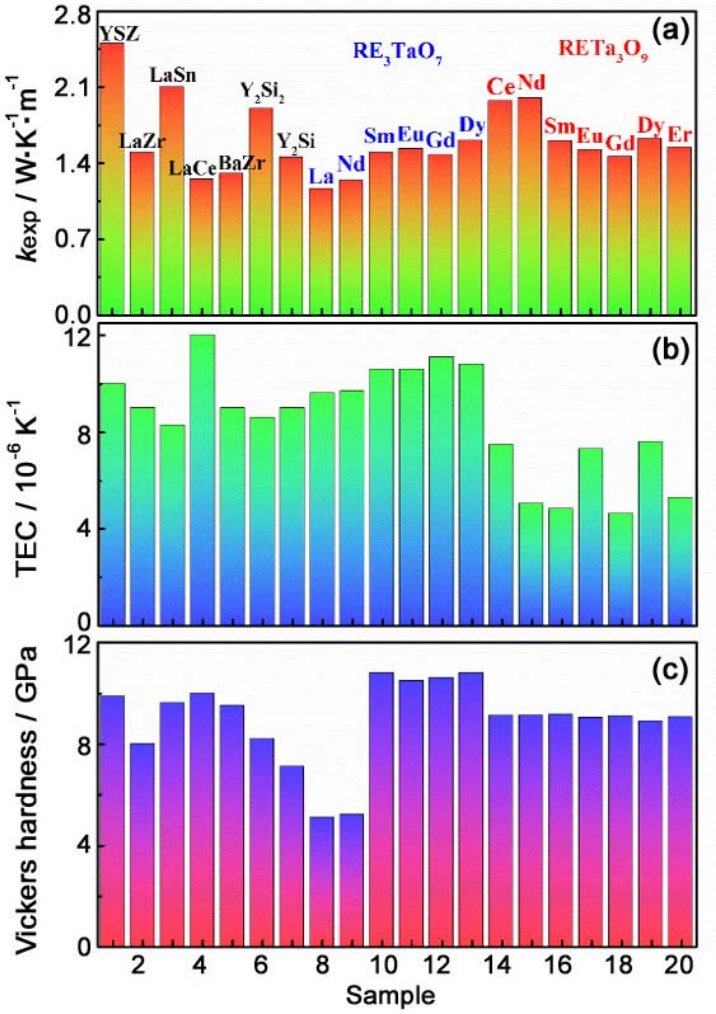

图 17 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 和 $RETa_3O_9$ 陶瓷与其他热障涂层材料性能对比
Figure 17Comparisons of rare earth tantalates RE_3TaO_7 an d $RETa_3O_9$ ceramics with other TBC substances
(a) thermal conductivity; (b) TECs; (c) Vickers hardness

其热导率随着温度的升高而增大的原因之一。

将稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 和 $RETa_3O_9$ 陶瓷的热力学性质与其他热障涂层材料进行对比，其结果如图 16 和图 17 所示。较低的杨氏模量、极低的热导率、高热膨胀系数和高硬度均是热障涂层材料必需满足的性能要求。在 RE_3TaO_7 中，不同材料之间其热导率、德拜温度和杨氏模量之间成正相关关系，而更低的理论极限热导率也就意味着更低的实际热导率。如图 16 所示，在 RE_3TaO_7 中，La_3TaO_7 具有最低的杨氏模量、德拜温度和热导率。而将 RE_3TaO_7 和 $RETa_3O_9$ 陶瓷与其他热障涂层材料相比，不难发现此两类稀土钽酸盐陶瓷均具有较低的热导率和较高的硬度，而且 RE_3TaO_7 的热膨胀系数明显高于 $RETa_3O_9$ 陶瓷 (图 17)。由于硬度与杨氏模量成正比，而 $RETa_3O_9$ 陶瓷的硬度高于 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd) 而低于 RE_3TaO_7 (RE = Sm, Eu, Gd, Dy)，由此可知其杨氏模量在 130 GPa ~ 240 GPa 之间。

3.5 TiO_2/ZrO_2 合金化效应对 RE_3TaO_7 热–力学性质的影响

由于点缺陷能够有效散射声子降低热导率从而提高材料的隔热能力，科研人员通过掺杂或者制备固溶体的方法对材料晶格中的点缺陷浓度进行调控，从而达到降低热导率的目的。

图 18 (a) 所示为无点缺陷的完美晶格示意图，晶格中阴阳离子间相互成键，无离子空位或间隙

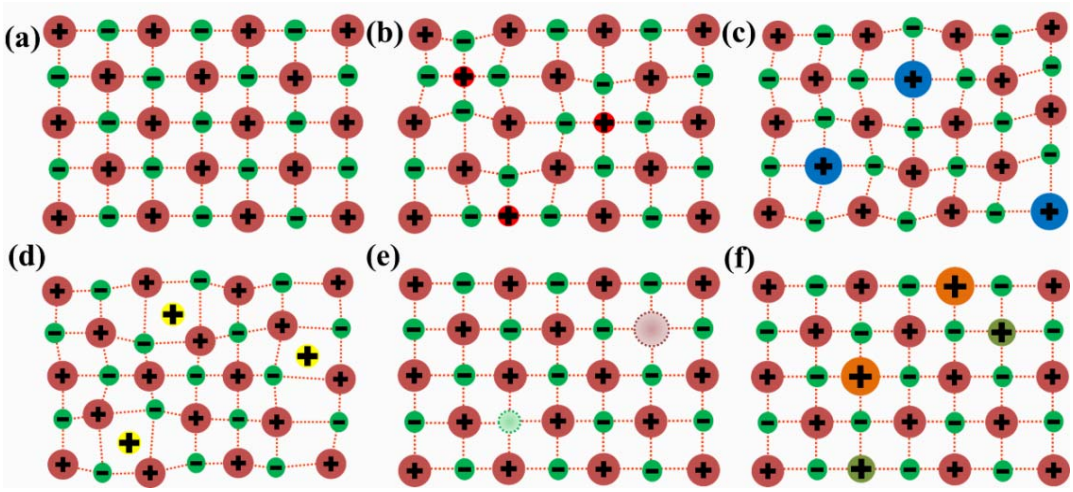

图 18 晶体结构示意图；(a) 无点缺陷晶体结构；(b) 晶格中取代阳离子半径小于被取代的阳离子；(c) 晶格中取代阳离子半径大于被取代的阳离子；(d) 掺杂阳离子以间隙离子形式存在；(e) 晶格中存在阴离子或阳离子空位；(f) 合金化效应

Figure 18 Illustrations of crystal structures: (a) crystal structure without point defect; (b) cation is substituted by other cation with shorter ionic radius; (c) cation is substituted by other cation with longer ionic radius; (d) doping cation exists as interstitial ion; (e) existence of cation or anion vacancy; (e) alloying effects

离子的存在，晶胞体积大小取决于阴阳离子半径大小。利用离子半径较小的阳离子取代晶格中原来的阳离子时，取代离子与被取代离子之间的离子半径差将会导致晶格常数减小，晶胞体积收缩；在物相表征时，XRD 衍射峰将会向高角度方向偏移，而在晶格中出现的情况则如图 18 (b) 所示。相反地，利用离子半径较大的阳离子取代主原子时将会导致晶格常数增大、晶格膨胀，在 XRD 测试中则表现为衍射峰向低角度方向偏移，在晶格中出现的情况如图 18 (c) 所示。在掺杂过程中，掺杂离子亦可能以间隙离子的形式存在于晶格中，通常情况下此类掺杂离子半径较小，可以稳定存在晶格中。间隙离子的存在将会导致晶格常数增大，晶格膨胀，其如图 18 (d) 所示。在各类晶格点缺陷中，氧离子空位是最有效的声子散射中心，能够强烈散射声子降低热导率，最著名的实例莫过于氧化钇稳定氧化锆 (YSZ)。由于 Y 为正三价，而 Zr 为正四价，在 Y 取代 Zr 的过程中，为维持晶格的电中性，晶格中会形成一定量的氧空位。通过不等价取代亦可在晶格中形成阳离子空位，其情况如图 18 (e) 所示。

此外，在不等价掺杂过程中存在合金化效应，在 ZrO_2–$YTaO_4$、ZrO_2–Dy_3TaO_7、ZrO_2–Eu_3TaO_7 和 TiO_2–Sm_3TaO_7 等体系中曾经发现过此类效应。在合金化过程中，掺杂离子 (Zr^{4+}、Ti^{4+}) 同时取代晶格中的稀土离子和钽离子从而维持晶格的电中性。由于两个 Zr^{4+} 离子的离子半径与一个稀土离子和一个钽离子的半径之和相等，从而保证晶格常数和晶胞体积不变。而由于掺杂离子与主原子之间巨大的离子半径差和原子质量差，掺杂原子作为强烈的声子散射中心散射声子降低热导率，从而达到提高材料的隔热能力的作用[14, 47, 53, 69]。

这里我们主要讨论 TiO_2/ZrO_2 合金化效应对 RE_3TaO_7 热–力学性质的影响。在掺杂过程中，Ti^{4+}/Zr^{4+} 离子同时取代了晶格中相同数量的 RE^{3+} 和 Ta^{5+} 离子从而维持晶格的电中性。两个锆离子的半径与一个稀土离子和一个钽离子的半径之和相等，因此在 ZrO_2–Dy_3TaO_7 和 ZrO_2–Eu_3TaO_7 体系中晶格常数和晶胞体积不变；而在 TiO_2–Sm_3TaO_7 体系中两个钛离子的半径小于一个稀土离子和一个钽离子的半径之和，从而导致晶格常数减小、晶胞收缩。随着 TiO_2/ZrO_2 含量的增加，RE_3TaO_7 的晶体结构类型保持不变，而其热–力学性质有规律地发生变化。以下将对其进行详细讨论。

3.5.1 对力学性质的影响

ZrO_2–Dy_3TaO_7、ZrO_2–Eu_3TaO_7 和 TiO_2–Sm_3TaO_7 体系中，声速及弹性模量随着 TiO_2/ZrO_2 含量的变化趋势如图 19 所示。通常情况下，声速与键强成正比，键强的增强导致声音传播速度的提高，能够提高材料的传热能力从而导致热导率的升高。在这三个体系中，声速随着稀土离子半径的缩小而增大，这是由于镧系收缩晶胞体积减小，键长缩短键强增强所致。

图 19 (a) 显示在合金化过程中，TiO_2–Sm_3TaO_7 的晶胞体积随着 TiO_2 含量的增大而减小，导致键强增强，所以其声速随着 TiO_2 含量的增大而增大。弹性系数与声速成正比，图 19 (b) 显示 TiO_2–Sm_3TaO_7 的杨氏模量随着 TiO_2 含量的增大而增大，类似情况也存在于剪切模量与块体模量中。

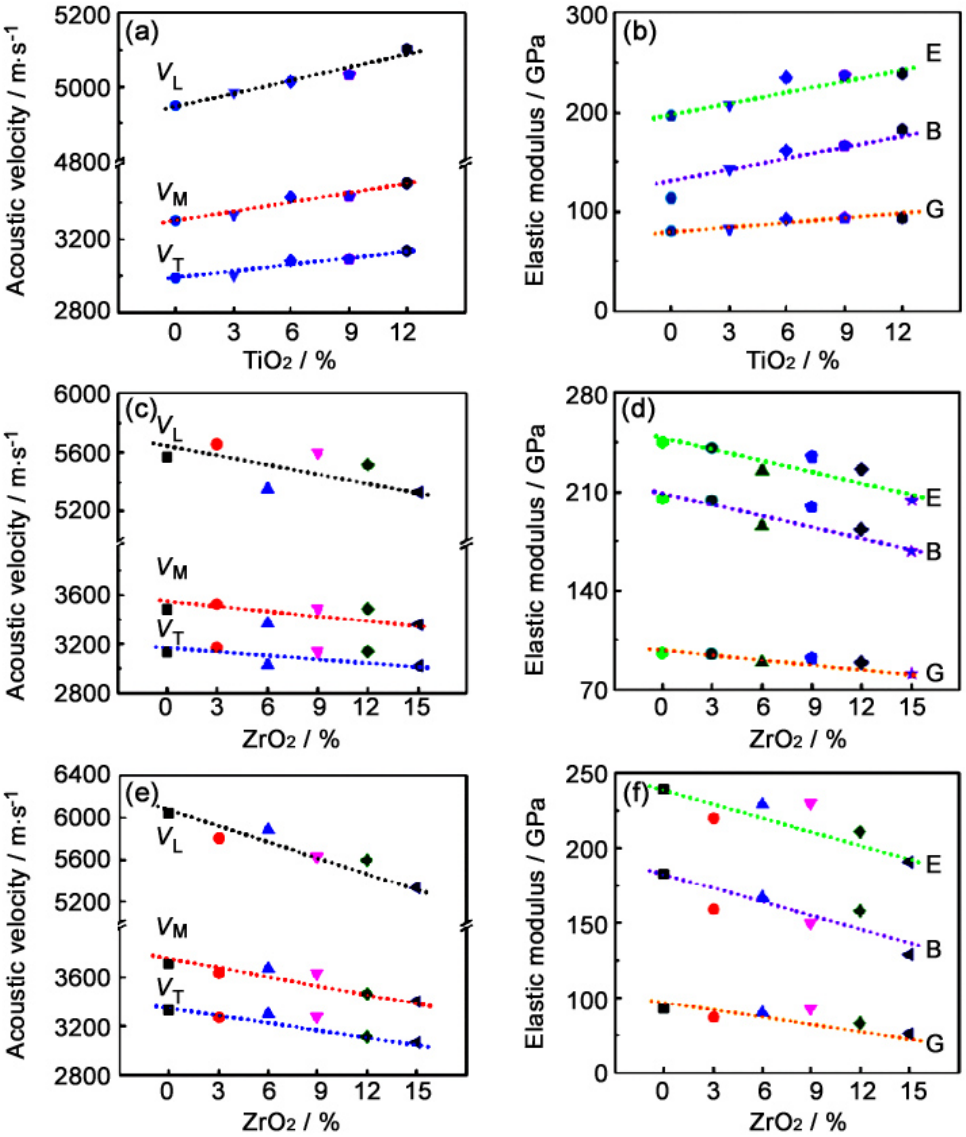

图 19 TiO_2/ZrO_2 合金化效应对冰镁晶石型 RE_3TaO_7 陶瓷力学性质的影响；(a) TiO_2–Sm_3TaO_7 的声速；(b) TiO_2–Sm_3TaO_7 的弹性模量；(c) ZrO_2–Eu_3TaO_7 的声速；(d) ZrO_2–Eu_3TaO_7 的弹性模量；(e) ZrO_2–Dy_3TaO_7 的声速；(f) ZrO_2–Dy_3TaO_7 的弹性模量

Figure 19 Influence of TiO_2/ZrO_2 alloying effects on the mechanical properties of RE_3TaO_7 ceramics: (a) acoustic velocity of TiO_2-Sm_3TaO_7; (b) elastic moduli of TiO_2-Sm_3TaO_7; (c) acoustic velocity of ZrO_2-Eu_3TaO_7; (d) elastic moduli of ZrO_2-Eu_3TaO_7; (e) acoustic velocity of ZrO_2-Dy_3TaO_7; (f) elastic moduli of ZrO_2-Dy_3TaO_7

通常可通过杨氏模量的变化表征其键强的变化，因此可知 TiO_2–Sm_3TaO_7 中力学性质的变化主要是由晶胞收缩、键长缩短、键强增强导致的。TiO_2–Sm_3TaO_7 的弹性模量、声速及其余参数的具体数值列于如表 3。

表 3 X mol% TiO_2 合金化 Sm_3TaO_7 陶瓷的平均声速 (V_M)、杨氏模量 (E)、体模量 (B)、剪切模量(G)、格林奈森常数 (γ)、泊松比 (v)、德拜温度 (T_D)、声子散射系数 (Γ) 和理论极限热导率(k_{min}) [47]

Table 3 Mean acoustic velocity (V_M), Young's moduli (E), bulk moduli (B), shear moduli (G), Grüneisen parameter (γ), Poisson's ratio (v), Debye temperature (T_D), phonon scattering coefficient (Γ), and theoretical minimum thermal conductivity (k_{min}) of X mol% TiO_2 alloying Sm_3TaO_7 [47]

X mol%	V_M / m·s^{-1}	E / GPa	G / GPa	B / GPa	υ	γ	T_D / K	Γ	k_{min} / W·K^{-1}·m^{-1}
0	3304	197	81	114	0.21	1.33	408	0	1.05
3	3333	208	83	143	0.25	1.53	413	0.06	1.09
6	3428	235	93	161	0.25	1.53	425	0.14	1.11
9	3436	237	94	166	0.26	1.56	426	0.22	1.12
12	3504	239	94	182	0.28	1.66	436	0.31	1.16

在 ZrO_2–Dy_3TaO_7 和 ZrO_2–Eu_3TaO_7 体系中，由于两个锆离子的离子半径之和与一个钽离子一个稀土离子的离子半径之和相等，其晶格常数无明显变化，键长基本保持不变。然而掺杂具有松弛晶格从而达到减弱键强的作用，因此 ZrO_2–Dy_3TaO_7 和 ZrO_2–Eu_3TaO_7 的声速及弹性模量随着 ZrO_2 含量的增大而减小，其具体数值列于表 4 和 5。

表 4 X mol% ZrO_2 合金化 Eu_3TaO_7 陶瓷的平均声速 (V_M)、杨氏模量 (E)、体模量 (B)、剪切模量(G)、格林奈森常数 (γ)、泊松比 (v)、德拜温度 (T_D) 和理论极限热导率(k_{min}) [14]

Table 4 Mean acoustic velocity (V_M), Young's moduli (E), bulk moduli (B), shear moduli (G), Grüneisen parameter (γ), Poisson's ratio (v), Debye temperature (T_D), and theoretical minimum thermal conductivity (k_{min}) of X mol% ZrO_2 alloying Eu_3TaO_7 [14]

X mol%	V_M / m·s^{-1}	E / GPa	G / GPa	B / GPa	υ	γ	T_D / K	k_{min} /W·K^{-1}·m^{-1}
0	3486	228	90	197	0.27	1.59	434	1.09
3	3526	241	95	194	0.27	1.61	438	1.12
6	3365	224	89	173	0.27	1.58	419	1.08
9	3490	234	92	190	0.27	1.61	435	1.11
12	3487	225	89	189	0.26	1.55	434	1.10
15	3357	204	81	175	0.26	1.57	416	1.04

表 5 X mol% ZrO_2 合金化 Dy_3TaO_7 陶瓷的平均声速 (V_M)、杨氏模量 (E)、体模量 (B)、剪切模量(G)、泊松比 (v)、格林奈森常数 (γ) 和德拜温度[53]

Table 5 Mean acoustic velocity (V_M), Young's moduli (E), bulk moduli (B), shear moduli (G), Poisson's ratio (v), Grüneisen parameter (γ), and Debye temperature (T_D) of X mol% ZrO_2 alloying Dy_3TaO_7 [53]

X mol%	V_M / m·s^{-1}	E / GPa	G / GPa	B / GPa	γ	υ	T_D / K
0	3711	239	93	183	0.28	1.67	465
2	3635	220	87	159	0.27	1.60	455
4	3669	229	90	167	0.27	1.61	459
6	3633	230	93	150	0.24	1.48	455
8	3465	211	83	158	0.28	1.64	435
10	3403	191	46	129	0.25	1.52	427

根据 ZrO_2–Dy_3TaO_7、ZrO_2–Eu_3TaO_7 和 TiO_2–Sm_3TaO_7 体系中其声速及弹性模量的变化趋势可知，我们可以通过选用具有不同离子半径的阳离子对其进行掺杂/合金化，从而有针对性地对其力学性质进行调控。

对于热障涂层材料而言，较低的杨氏模量将有利于降低其在服役过程中产生的热应力，从而提高材料的服役寿命。与 YSZ (~ 240 GPa) 相比，以上三个体系均具有较低的杨氏模量，这是其作为潜在热障涂层材料的原因之一[14, 47, 53]。四价的阳离子除了 Ti^{4+}、Zr^{4+} 之外还有 Hf^{4+}、Sn^{4+}、Th^{4+} 等，关于这些元素对 RE_3TaO_7 材料力学性质影响的研究仍为空白，这将是我们下一阶段的主要工作。

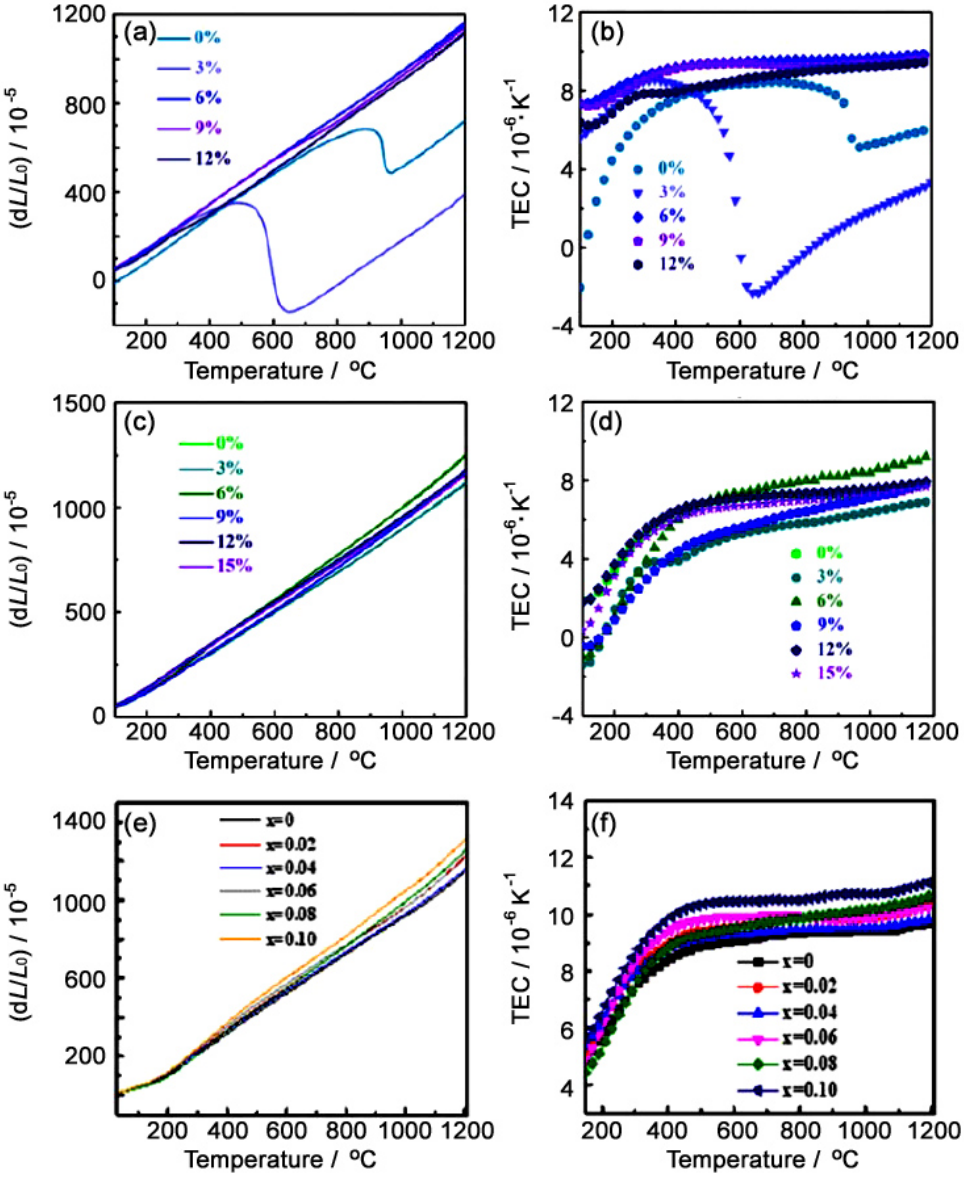

图 20 TiO_2/ZrO_2 合金化效应对冰镁晶石型 RE_3TaO_7 陶瓷热膨胀性能的影响；(a) TiO_2–Sm_3TaO_7 的热膨胀速率；(b) TiO_2–Sm_3TaO_7 的热膨胀系数；(c) ZrO_2–Eu_3TaO_7 的热膨胀速率；(d) ZrO_2–Eu_3TaO_7 的热膨胀系数；(e) ZrO_2–Dy_3TaO_7 的热膨胀速率；(f) ZrO_2–Dy_3TaO_7 的热膨胀系数

Figure 20 Influence of TiO_2/ZrO_2 alloying effects on the thermal expansion performance of RE_3TaO_7 ceramics: (a) thermal expansion rate of TiO_2-Sm_3TaO_7; (b) TEC of TiO_2-Sm_3TaO_7; (c) thermal expansion rate of ZrO_2-Eu_3TaO_7; (d) TEC of ZrO_2-Eu_3TaO_7; (e) thermal expansion rate of ZrO_2-Dy_3TaO_7; (f) TEC of ZrO_2-Dy_3TaO_7

3.5.2 对热膨胀系数的影响

掺杂或者合金化效应均有松弛晶格的作用，而热膨胀系数通常与键强成反比，随着键强的增大而减小。但是，在冰镁晶石型 RE_3TaO_7 和焦绿石型结构的稀土锆酸盐和稀土锡酸盐中，热膨胀系数的主导因素并非键强。以稀土锡酸盐为例，稀土锡酸盐为完美的焦绿石型结构氧化物，其晶体结构不随稀土离子半径的缩小而变化，而其杨氏模量则随着稀土离子半径的减小而增大，其热膨胀系数亦随着稀土离子半径的减小而增大。研究证明在稀土锡酸盐中，热膨胀系数由其晶体结构的无序度控制，随着晶格无序度的增大而增大。此类情况亦发现存在于稀土锆酸盐和稀土磷酸盐中。由此可知控制稀土氧化物陶瓷材料热膨胀性能的途径不是唯一的。

Sm_3TaO_7 的热膨胀系数随温度升高先增大而后降低，这是由于其在 940°C 左右存在相变。TiO_2 合金化效应能够有效提高 Sm_3TaO_7 的高温相稳定性，从而使其能够作为热障涂层材料使用。图 20 (a) 显示当 TiO_2 含量超过 6 mol% 时，TiO_2–Sm_3TaO_7 体系中无相变发生，其热膨胀速率随着温度的升高而增大。图 20 (b) 显示 TiO_2–Sm_3TaO_7 的热膨胀系数最高达到了 10.0×10^{-6} K^{-1} (1200°C)，与 YSZ 接近，而远高于 $RE_2Zr_2O_7$ 和 $RE_2Sn_2O_7$ 材料。TiO_2–Sm_3TaO_7 热膨胀系数提高主要来源于两个方面，其一是消除了相变，其二是合金化效应松弛晶格。而在 ZrO_2–Dy_3TaO_7 和 ZrO_2–Eu_3TaO_7 这两个体系中，热膨胀速率及热膨胀系数均随温度升高而增大，且热膨胀系数最大值均大于 10.0×10^{-6} K^{-1}，接近 11.0×10^{-6} K^{-1} (1200°C)。由此可见合金化效应能够有效改善冰镁晶石型 RE_3TaO_7 的高温相稳定性并提高其热膨胀系数。在 ZrO_2–Dy_3TaO_7 和 ZrO_2–Eu_3TaO_7 中，晶格的松弛和键强的减弱均对其热膨胀性能起到了决定性作用，较高的热膨胀系数能够有效减小热障涂层材料和粘结层/合金基体之间的热失配及热应力，从而延长其使用寿命[14, 47, 53]。

3.5.3 对热导率的影响

热障涂层材料的主要作用是为合金基体提供热防护从而达到隔热降温、提高合金基体工作温度的目的，因此热导率是热障涂层材料的关键参数。通过掺杂的办法利用掺杂离子和被掺杂离子之间的原子质量差和离子半径差能够有效增强声子散射降低热导率，或者引入氧空位散射声子降低热导率。然而原子质量差和离子半径差或者氧空位浓度均有最大值，为进一步降低热导率需引入其他声子散射机制以减小声子平均自由程降低热导率。

在 ZrO_2–Dy_3TaO_7、ZrO_2–Eu_3TaO_7 和 TiO_2–Sm_3TaO_7 体系中，Zr^{4+}/Ti^{4+}离子与 RE^{3+}/Ta^{5+}离子之间均存在一定的离子半径差和原子质量差，由此产生的声子散射系数均随着 ZrO_2/TiO_2 含量的增大而增大，然其热导率并未随着 ZrO_2/TiO_2 含量的增大而无限减小，这是由于所有陶瓷材料的热导率均有一个极限值，并且由离子半径差和原子质量差产生的声子散射强度亦有极限。

ZrO_2–Dy_3TaO_7、ZrO_2–Eu_3TaO_7 和 TiO_2–Sm_3TaO_7 体系的热扩散系数及热导率如图 21 所示。其中，图 21 (a) ~ (d) 显示在 ZrO_2–Eu_3TaO_7 和 TiO_2–Sm_3TaO_7 体系中，热导率及热膨胀系数随温度的变化趋势发生了极大变化，在 Eu_3TaO_7 和 Sm_3TaO_7 体系中热扩散系数及热导率随着温度的升高而下降，在当 ZrO_2 和 TiO_2 含量达到一定程度时，其热扩散系数和热导率随着温度的升高基本不变，具有明显的非晶热导率特征。图 21 (e) 和 (f) 中，所有的 ZrO_2–Dy_3TaO_7 试样热扩散系数及热导率均具有明显的非晶特征。Dy_3TaO_7、Eu_3TaO_7 和 Sm_3TaO_7 均为正交相，其中 Dy_3TaO_7 的空间群为 $C222_1$，而 Eu_3TaO_7 和 Sm_3TaO_7 的空间群为 Cmcm。Dy_3TaO_7、Eu_3TaO_7 和 Sm_3TaO_7 热扩散系数与热导率随温度变化趋势的差异是由晶体结构的差异导致的，在空间群为 $C222_1$ 的 Dy_3TaO_7 中存在扩散性晶格振动使其热导率存在明显的非晶特征。如图 21 所示，ZrO_2/TiO_2 合金化效应能够有效降低冰镁晶石型 RE_3TaO_7 的热导率。ZrO_2–Dy_3TaO_7、ZrO_2–Eu_3TaO_7 和 TiO_2–Sm_3TaO_7 的最低热导率达到 1.2 $W\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}$ (25°C) 接近其理论极限热导率。

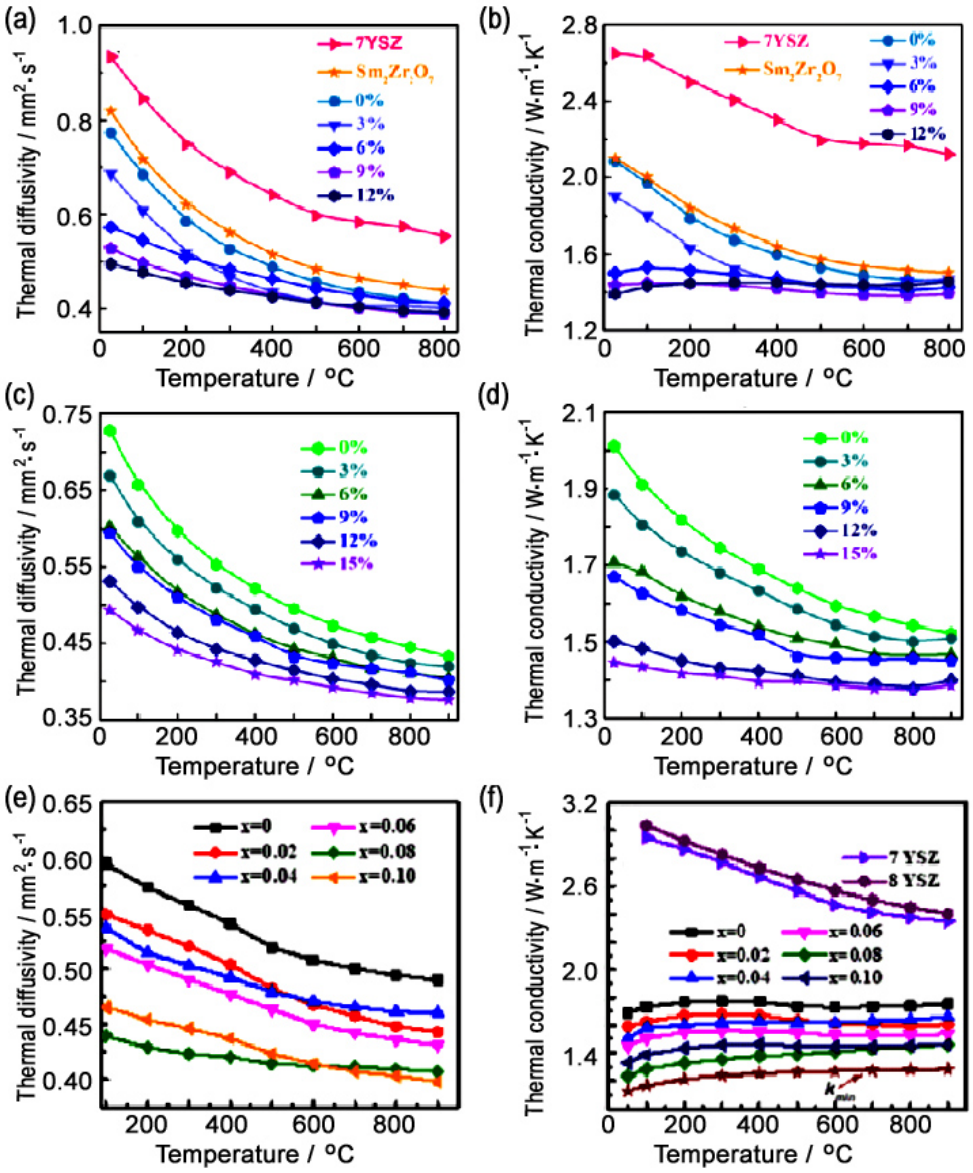

图 21 TiO_2/ZrO_2 合金化效应对冰镁晶石型 RE_3TaO_7 陶瓷热导率的影响；(a) TiO_2–Sm_3TaO_7 的热扩散系数；(b) TiO_2–Sm_3TaO_7 的热导率；(c) ZrO_2–Eu_3TaO_7 的热扩散系数；(d) ZrO_2–Eu_3TaO_7 的热导率；(e) ZrO_2–Dy_3TaO_7 的热扩散系数；(f) ZrO_2–Dy_3TaO_7 的热导率

Figure 21 Influence of TiO_2/ZrO_2 alloying effects on thermal conductivity of RE_3TaO_7 ceramics; (a) Thermal diffusivity of TiO_2-Sm_3TaO_7; (b) Thermal conductivity of TiO_2-Sm_3TaO_7; (c) Thermal diffusivity of ZrO_2-Eu_3TaO_7; (d) Thermal conductivity of ZrO_2-Eu_3TaO_7; (e)Thermal diffusivity of ZrO_2-Dy_3TaO_7; (f) Thermal conductivity of ZrO_2-Dy_3TaO_7

除了由离子半径差和原子质量差产生的声子散射外，导致热导率随温度变化趋势改变还存在有额外的声子散射机制。如表 3 所示，在 TiO_2–Sm_3TaO_7 体系中由原子质量差和离子清楚产生的声子散射系数随着 TiO_2 含量的增大而增大，但是其热导率随 TiO_2 含量增加而表现出的变化趋势并不完全符合声子散射系数的变化趋势，由此可知额外的声子散射机制对其热导率产生了主导作用。由于 Zr^{4+}/Ti^{4+} 与稀土离子之间巨大的离子半径差，占据稀土离子位置处的合金化 Zr^{4+}/Ti^{4+} 离子将产生局部原子振荡效应，能够有效散射声子降低热导率，从而引起 ZrO_2–Eu_3TaO_7 和 TiO_2–Sm_3TaO_7 体系中产生非晶热导率。此外，由于合金化元素与稀土元素、钽元素之间的离子半径差、原子质量差不同，

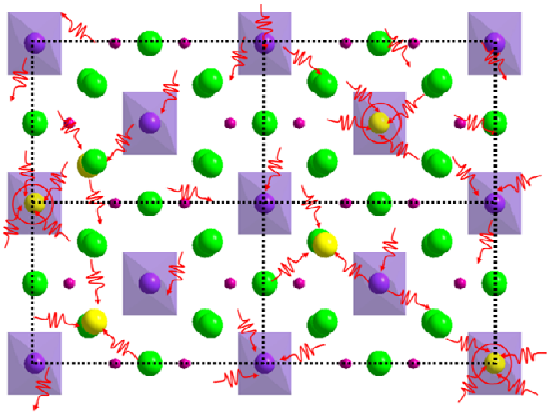

图 22　TiO_2–Sm_3TaO_7 晶体结构中声子散射示意图，其中：黄色离子为 Ti^{4+}，绿色离子为 Sm^{3+}，紫色离子为 Ta^{5+}，红色离子为 O^{2-}

Figure 22 Phonon scattering diagram in crystal structure of TiO_2-Sm_3TaO_7 (yellow: Ti^{4+}; green: Sm^{3+}; purple: Ta^{5+}; red: O^{2-})

在不同体系中 TiO_2/ZrO_2 合金化最优含量不同，ZrO_2–Dy_3TaO_7、ZrO_2–Eu_3TaO_7 和 TiO_2–Sm_3TaO_7 中最优合金化含量分别为 8 mol% ZrO_2、12 mol% ZrO_2 和 9 mol% TiO_2。Cahill 等人曾对具有非晶热导率的氧化物陶瓷进行了总结，发现其晶体结构类型主要包括氯化钠型 (AB)、萤石型/反萤石型 (AB_2/A_2B)、填充方钴矿型 (AB_4C_{12}) 等等，而冰镁晶石型 RE_3TaO_7 的晶体结构由萤石型转变而来。由此可知，非晶热导率的特点是由晶体结构决定的[14,47,53]。

TiO_2–Sm_3TaO_7 晶格中的声子散射机制示于图 22。位于 Sm^{3+} 和 Ta^{5+} 离子位置处的 Ti^{4+} 能够有效散射声子降低热导率，这是由于 Sm^{3+} 与 Ti^{4+} 离子之间具有巨大的离子半径差，使得 Ti^{4+} 产生局部原子振荡效应；而原来 Ta^{5+} 离子与 O^{2-}

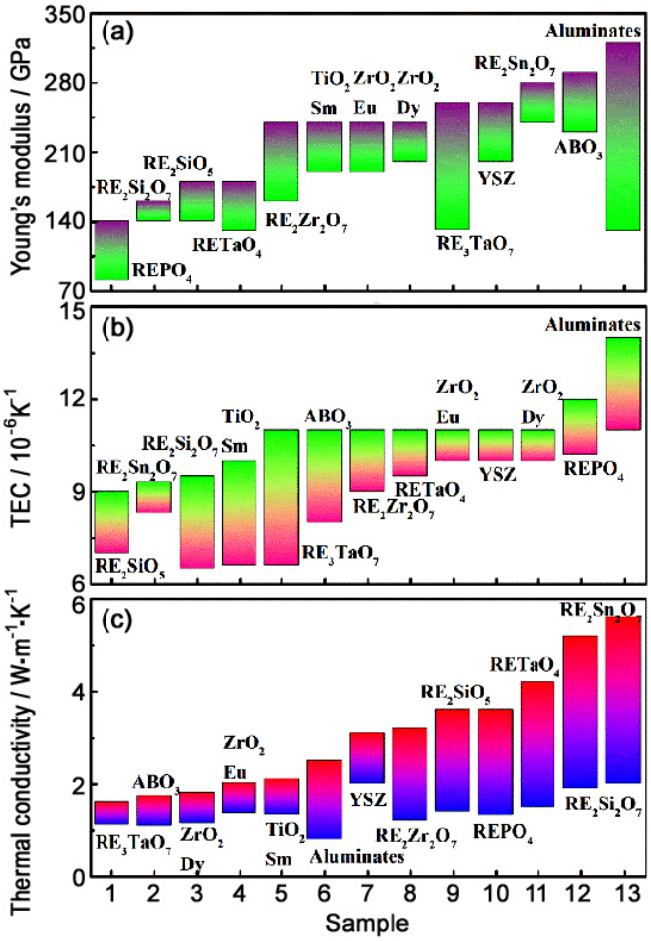

图 23 TiO_2/ZrO_2 合金化效应对冰镁晶石型 RE_3TaO_7 陶瓷热力学性质的影响及其与部分热障涂层材料性能对比：(a) 杨氏模量；(b) 热膨胀系数；(c) 热导率

Figure 23 Influence of TiO_2/ZrO_2 alloying effects on mechanical properties of RE_3TaO_7 ceramics and compared with other TBC materials: (a) Young's moduli; (b) TECs; (d) thermal conductivity

形成 TaO_6 八面体，其被取代后使得位于此处的 Ti^{4+} 能够在八面体中不断振荡运动从而强烈散射声子降低热导率。

将 TiO_2/ZrO_2 合金化效应优化后的冰镁晶石型 RE_3TaO_7 的热–力学性质与其他热障涂层材料进行对比，结果如图 23 所示。TiO_2/ZrO_2 合金化效应对 RE_3TaO_7 的杨氏模量影响较小，其在 210GPa 左右，明显小于 YSZ 和 $RE_2Sn_2O_7$ 等热障涂层材料；而其热膨胀系数较高约为~11×10^{-6} K^{-1}(1200 °C)，优于 $RE_2Sn_2O_7$、RE_2SiO_5 和 ABO_3 型氧化物等；测试温度范围为其热导率小于 2.0 $W\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}$，最小值达到 1.2$W\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}$ 仅为 YSZ 的一半，并低于大部分潜在热障涂层材料($RETaO_4$、$REPO_4$ 和 RE_2SiO_5 等)。极低的热导率、较高的热膨胀系数和适当的杨氏模量均表明 TiO_2/ZrO_2 合金化效应能够有效对 RE_3TaO_7 的热–力学性质进行优化，使其能够作为热障涂层使用。

4 总　结

通过高温固相法制备了致密的稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) 和 $RETa_3O_9$ (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) 陶瓷材料，并对其晶体结构、显微组织、力学性质和热学性质进行了系统的研究。此两类稀土钽酸盐陶瓷具有高熔点(≥ 2000°C)、极低的热导率(~ 1.0 $W\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}$)、较高的热膨胀系数 ($11.0\times10^{-6}$ K^{-1}) 和优异的力学性质，符合热障涂层材料的性能要求，在将来有可能能够作为热障涂层或其他高温隔热材料应用。

稀土钽酸盐陶瓷材料的综合性能如图 24 所示，其制备温度、热–力学性质与稀土元素种类息息相关，在同体系中材料之间的热学和力学性质之间关系紧密，可通过力学性质 (声速和弹性模量) 对其热学性质进行预测。

在冰镁晶石型 RE_3NbO_7 陶瓷材料中，TiO_2/ZrO_2 合金化效应能够有效降低热导率、提高其热膨

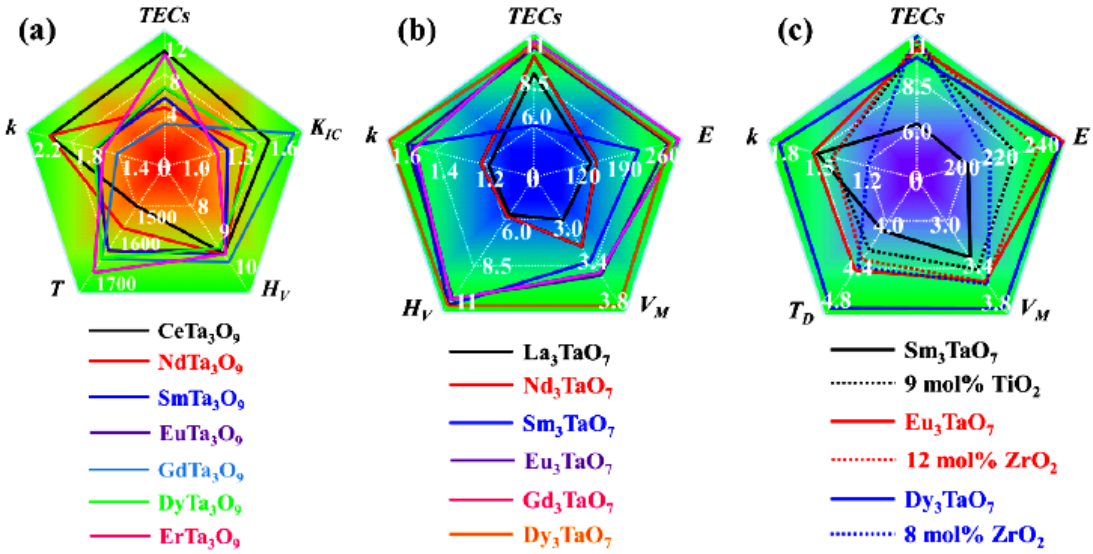

图 24 稀土钽酸盐 RE_3TaO_7、$RETa_3O_9$ 和 TiO_2/ZrO_2 合金化效应优化 RE_3TaO_7 陶瓷的综合性能比较图，包括制备温度 (T /°C)、热导率 (k / $W\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}$)、热膨胀系数 (/ 10^{-6} K^{-1})、维氏硬度 (H_V / GPa)、断裂韧性 (K_{IC} / $MPa\cdot m^{1/2}$)、杨氏模量 (E / GPa)、平均声速 (V_M / $km\cdot s^{-1}$) 及德拜温度 (T_D / 10^2 K)

Figure 24 Comprehensive properties comparison among rare earth tantalates RE_3TaO_7, $RETa_3O_9$ and TiO_2/ZrO_2 alloying RE_3TaO_7 ceramics, including sintering temperature (T / °C), thermal conductivity (k / $W.K^{-1}.m^{-1}$), thermal expansion coefficients (/ 10^{-6} K^{-1}), Vickers hardness (H_V / GPa), fracture toughness (K_{IC} / $MPa.m^{1/2}$), Young's moduli (E / GPa), mean acoustic velocity (V_M / $km.s^{-1}$) and Debye temperature (T_D / 10^2 K)

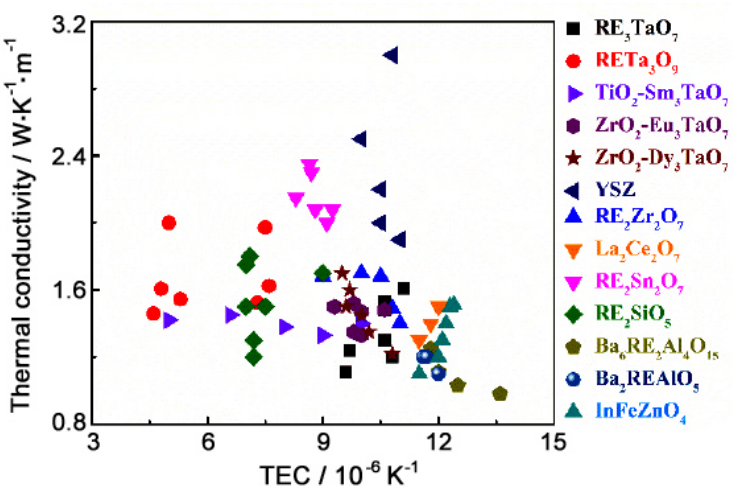

图 25 不同热障涂层材料的热膨胀系数及热导率对比

Figure 25 Comparison of thermal conductivity and TECs among various TBC materials

胀系数、改善其高温相稳定性，此外可选择具有不同离子半径的合金化元素对其力学性质进行有效调控从而符合实际应用过程中的不同需求。由于合金化原子与稀土原子、钽原子之间的离子半径差和原子质量差的不同，不同合金化元素在不同稀土钽酸盐陶瓷材料中的最优合金化成分有所差异。

将稀土钽酸盐 RE_3TaO_7 和 $RETa_3O_9$ 相比，我们发现这两类陶瓷材料具有较其他潜在热障涂层材料更优异的热学性质 (图 25，热导率–热膨胀系数)，能够利用合金化效应对其热–力性质进行有效调控使其性能进一步优化。

简而言之，冰镁晶石型的 RE_3TaO_7 和缺陷钙钛矿型的 $RETa_3O_9$ 陶瓷材料具有优异的热–力学性质是潜在的热障涂层材料，值得我们对其进行进一步研究和优化。

参考文献

[1] CLARKE DR, OECHSNER M, PADTURE NP. Thermal-barrier coatings for more efficient gas turbine engines [J]. MRS Bulletin, 2012, 37 (10): 891–898.

[2] PADTURE NP, GELL M, JORDAN EH. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications [J]. Science, 2002, 296: 280–284.

[3] LIU B, LIU YC, ZHU CH, et al. Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35: 833–851.

[4] LEVI CG, HUTCHINSON JW, VIDAL-SÉTIF MH, et al. Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits [J]. MRS Bulletin, 2012, 37: 932–941.

[5] PAN W, PHILLPOT SR, WAN CL. Low thermal conductivity oxides [J]. MRS Bulletin, 2012, 37: 917–922.

[6] WINTER MR, CLARKE DR. Oxide materials with low thermal conductivity [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90: 533–540.

[7] LIU B, WANG J, LI F, et al. Theoretical elastic stiffness, structural stability and thermal conductivity of $La_2T_2O_7$ (T = Ge, Ti, Sn, Zr, Hf) pyrochlore [J]. Acta Materialia, 2010, 58: 4369–4377.

[8] CHEN L, YANG GJ. Epitaxial growth and cracking of highly tough 7YSZ splats by thermal spray technology [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2018, 7: 17–29.

[9] LI GR, YANG GJ. Understanding of degradation-resistant behavior of nanostructured thermal barrier coatings with bimodal structure [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35: 231–238.

[10] WANG J, CHONG XY, ZHOU R, et al. Microstructure and thermal properties of $RETaO_4$ (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials [J]. Scripta Materialia, 2017, 126: 24–28.

[11] CAO XQ, VASSEN R, STOEVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 1–10.
[12] TIAN ZL, LIN CF, ZHENG LY, et al. Defect-mediated multiple-enhancement of phonon scattering and decrement of thermal conductivity in $(Y_xYb_{1-x})_2SiO_5$ solid solution [J]. Acta Materialia, 2018, 144: 292–304.
[13] LIU Y, LIU B, XIANG H, et al. Theoretical investigation of anisotropic mechanical and thermal properties of ABO_3 (A=Sr, Ba; B=Ti, Zr, Hf) perovskites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101: 3527–3540.
[14] CHEN L, SONG P, FENG J. Influence of ZrO_2 alloying effect on the thermophysical properties of fluorite-type Eu_3TaO_7 ceramics [J]. Scripta Materialia, 2018, 152: 117–121.
[15] WANG F, GUO L, WANG CM. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistance characteristics of $LnPO_4$ (Ln = Nd, Sm, Gd) thermal barrier oxides [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37: 289–296.
[16] ZHANG XF, ZHOU KS, DENG CM, et al. Gas-deposition mechanisms of 7YSZ coating based on plasma spray-physical vapor deposition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 697–703.
[17] SPRIET P. CMC applications to gas turbines [M] // BANSAL NP, LAMON J. Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology. New York: John Wiley& Sons, Ins., 2014: 591–608.
[18] CLARKE DR, LEVI CG. Materials design for the next generation thermal barrier coatings [J]. Annual Review of Materials Research, 2003, 33: 383–417.
[19] LI GR, WANG LS. Durable TBCs with self-enhanced thermal insulation based on co-design on macro- and microstructure [J]. Applied Surface Science, 2019, 483: 472–480.
[20] SARUHAN B, FRANCOIS P, FRITSCHER K, et al. EB-PVD processing of pyrochlore-structured $La_2Zr_2O_7$-based TBCs [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 182: 175–183.
[21] EVANS AG, MUMM DR, HUTCHINSON JW, et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings [J]. Progress in Materials Science, 2001, 46: 505–553.
[22] GOKA MG, GOLLERC G. Microstructural characterization of GZ/CYSZ thermal barrier coatings after thermal shock and CMAS hot corrosion test [J]. Journal of the European Ceramic Society,2017, 37: 2501–2508.
[23] QU ZX, WAN CL, PAN W. Thermal expansion and defect chemistry of MgO-doped $Sm_2Zr_2O_7$ [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19: 4913–4918.
[24] SIEBERT B, FUNKE C, VASSEN R, et al. Changes in porosity and Young's modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 93: 217–223.
[25] LI GR, WANG LS, YANG GJ. A novel composite-layered coating enabling self-enhancing thermal barrier performance [J]. Scripta Materialia, 2019, 163: 142–147.
[26] SCHLICHTING KW, PADTURE NP, KLEMENS PG. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 3003–3010.
[27] MERCER C, WILLIAMS JR, CLARKE DR, et al. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia [J]. Proceedings of the Royal Society A, 2007, 463: 1393–1408.
[28] ZHAO M, PAN W. Effect of lattice defects on thermal conductivity of Ti-doped Y_2O_3-stabilized ZrO_2 [J]. Acta Materialia, 2013, 61: 5496–5503.
[29] ZHAO M, REN XR, YANG J, et al. Thermo-mechanical properties of ThO_2-doped Y_2O_3 stabilized ZrO_2 for thermal barrier coatings [J]. Ceramics International, 2016, 42: 501–508.
[30] SCHELLING PK, PHILLPOT SR, WOLF D. Mechanism of the cubic-to-tetragonal phase transition in zirconia and yttria-stabilized zirconia by molecular-dynamics simulation [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84 (7): 1609–1619.
[31] RAGHAVAN S, WANG H, PORTER WD, et al. Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides [J]. Acta Materialia, 2001, 49: 169–179.
[32] RAHAMAN MN, GROSS JR, DUTTON RE, et al. Phase stability, sintering, and thermal conductivity of plasma-sprayed ZrO_2-Gd_2O_3 compositions for potential thermal barrier coating applications [J]. Acta Materialia, 2006, 54: 1615–1621.
[33] 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: 1338–1344.

[34] QU ZX, WAN CL, PAN W. Thermophysical properties of rare-earth stannates: effect of pyrochlore structure [J]. Acta Materialia, 2012, 60: 2939–2949.
[35] DU AB, WAN CL, QU ZX, 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: 2687–2692.
[36] CAO XQ, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum-cerium as a thermal-barrier-coating material for high-temperature applications [J]. Advanced Materials, 2003; 17:1438–1442.
[37] TIAN ZL, ZHENG LY, LI ZL, et al. Exploration of the low thermal conductivities of γ-$Y_2Si_2O_7$, β-$Y_2Si_2O_7$, β-$Yb_2Si_2O_7$, and β-$Lu_2Si_2O_7$ as novel environmental barrier coating candidates [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 2813–2823.
[38] WU RF, PAN W, REN XR, et al. An extremely low thermal conduction ceramic: $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ silicateoxyapatite [J]. Acta Materialia,2012, 60: 5536–5544.
[39] ZHANG XX, WU HJ, PEI YL, et al. Investigation on thermal transport and structural properties of $InFeO_3(ZnO)m$ with modulated layer structures [J]. Acta Materialia, 2017, 136: 235–241.
[40] SUN JB, WANG JS, ZHOU X, et al. Thermal cycling behavior of the plasma-sprayed coating of lanthanum hexaaluminate [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 1919–1929.
[41] ZHAN X, LI Z, LIU B, et al. Theoretical prediction of elastic stiffness and minimum lattice thermal conductivity of $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$ and $Y_4Al_2O_9$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95 (4): 1–6.
[42] FENG J, ZHOU YX, REN XR, et al. Thermophysical properties of rare earth barium aluminates [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101: 2718–2723.
[43] WAN CL, QU ZX, HE Y, et al. Ultralow thermal conductivity in highly anion-defective aluminates [J]. Physical Review Letters, 2008, 101: No. 085901.
[44] CHEN L, WU P, SONG P, et al. Potential thermal barrier coating materials: RE_3NbO_7 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101: 4503–4508.
[45] LUO YY, CHEN L, WU P, et al. Synthesis and thermophysics properties of ferroelastic $SmNb_{1-X}Ta_XO_4$ ceramics [J]. Ceramics International, 2018, 44: 13999–14006.
[46] CHEN L, JIANG YH, CHONG XY, et al. Synthesis and thermophysical properties of $RETa_3O_9$ (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) as promising thermal barrier coatings [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101: 1266–1278.
[47] CHEN L, WU P, FENG J. Optimization thermophysical properties of TiO_2 alloyingSm_3TaO_7 ceramics as promising thermal barrier coatings [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2019, 16: 230–242.
[48] CHEN L, HU MY, WU P, et al. Thermal expansion performance and intrinsic lattice thermal conductivity of ferroelastic $RETaO_4$ ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019 (Accepted).
[49] PITEK FM, LEVI CG. Opportunities for TBCs in the ZrO_2-$YO_{1.5}$-$TaO_{2.5}$ system [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 6044–6050.
[50] SHIAN S, SARIN P, GURAK M, et al. The tetragonal-monoclinic, ferroelastic phase transformation in yttrium tantalate and effect of zirconia alloying [J]. Acta Materialia, 2014, 69: 196–202.
[51] LIMARGA AM, SHIAN S, LECKIE RM, et al. Thermal conductivity of single- and multi-phase compositions in the ZrO_2-Y_2O_3-Ta_2O_5 system [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34 (12): 3085–3094.
[52] CHEN L, HU MY, CHONG XY, et al. Crystal structure, mechanical and thermophysics properties of rare earth tantalates RE_3TaO_7 ceramics [J]. Acta Materialia, 2019, (Under review).
[53] WU P, HU MY, CHONG XY, et al. The glass-like thermal conductivity in ZrO_2-Dy_3TaO_7 ceramic for promising thermal barrier coating application [J]. Applied Physics Letter, 2018, 112: No. 131903.
[54] YOKOGAWA Y, YOSHIMURA M, SOMIYA S. Order-disorder in R_3TaO_7 (R = rare earth) phases [J]. Solid State Ionics, 1988, 28–30: 1250–1253.
[55] WAKESHIMA M, HINATSU Y. Magnetic properties and structural transitions of orthorhombic fluorite-related compounds Ln_3MO_7 (Ln = rare earths, M = transition metals) [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2010, 183: 2681–2688.
[56] EBISU S, MORITA H, NAGATA S. Influence of cubic crystal field on the magnetic susceptibility of defect-perovskite RTa_3O_9 (R = rare earth) [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, 61: 45–65.
[57] ZHOU QD, SAINES PJ, SHARMA N, et al. Crystal structure and phase transitions in A-site deficient perovskites $Ln_{1/3}TaO_3$ [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20: 6666–6676.

[58] QUANE D. Crystal lattice energy and Madelung constant [J]. Journal of Chemical Education, 1970, 5: 396–397.
[59] ROCHA-RANGEL E. Fracture toughness determinations by means of indentation fracture [J]. Journal of International Technology, 2011, 59: 371–372.
[60] HEINE V, WELCHE PRL, DOVE MT. Geometrical origin and theory of negative thermal expansion in framework structure [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82 (7): 1793–1802.
[61] SANDITOV DS, BELOMESTNYKH VN. Relation between the parameters of the elasticity theory and averaged bulk modulus of solids [J]. Technical Physics, 2011, 56 (11): 1619–1623.
[62] CAHILL DG, WATSON SK, POHL RO. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals [J]. Physics Review B, 1992, 46 (10): 6131–6140.
[63] CLARKE DR. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings [J]. Surface Coating Technology, 2003, 163–164: 67–74.
[64] KITTLE C. Introduction to Solid State Physics [M]. Wiley, New York, 1996.
[65] PADTURE NP, KLEMENS PG. Low thermal conductivity in garnets [J]. Journal of the American ceramic society, 1997, 80 (4): 1018–1020.
[66] CALLAWAY J, BAEYER HC. Effect of point imperfection on lattice thermal conductivity [J]. Physics Review, 1960, 120: 1149–1154.
[67] GE ZH, JI YH, QIU Y, et al, Enhanced thermoelectric properties of bismuth telluride bulk achieved by telluride-spilling during the spark plasma sintering process [J]. Scripta Materialia, 2018, 143: 90–93.
[68] POPURI SR, SCOTT AJ M, DOWNIE RA, et al. Glass-like thermal conductivity in $SrTiO_3$ thermoelectrics induced by A-site vacancies [J]. RSC Advances, 2014, 4 (46): 33720–33723.
[69] ZHAO M, PAN W, WAN CL, et al. Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: a review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37: 1–13.
[70] BEEKMAN M, CAHILL DG. Inorganic crystals with glass-like and ultralow thermal conductivities [J]. Crystal Research and Technology, 2017, 52: No. 1700114.

※ ※

冯晶，昆明理工大学教授、博士生导师、重点实验室主任，中组部第十一批“千人计划”青年人才入选者。师从美国工程院院士哈佛大学 David R Clarke 教授研究开发新一代高温铁弹性低导热稀土钽酸盐热障涂层材料，在理论设计及高温相变机理科学方面处于国际领先地位，研究成果发表于国际顶级期刊 *Nature Comm.*、*J. Am. Ceram. Soc.*和 *Acta Mate.* 等。发表 200 余篇研究论文，以第一作者 (或通讯作者) 被 SCI 检索逾 180 篇，引用 3200 余次，H 因子 29。2009 年获得“中国青少年科技创新奖”，2014 年获得“Physica B”颁发的“优秀审稿科学家”奖，2016 年获“归国人才创新创业奖”、“杰出青年科学家奖–2015 中国科学年度人物”和中国建材联合会自然科学一等奖，2018 年获“中国五四奖章”。

陈琳，昆明理工大学博士研究生，主要进行新型超高温 (1600°C) 热障涂层材料稀土钽酸盐 ($RETaO_4$、RE_3TaO_7 和 $RETa_3O_9$) 和稀土铌酸盐 ($RENbO_4$ 和 RE_3NbO_7) 块体和涂层材料的制备及其热–力学性质研究，探讨不同材料体系中其热学和力学性质的主要控制机制及其与晶体结构之间的关联，从而对其性质进行进一步优化。通过合金化效应和等价置换等方法对不同稀土钽酸盐材料的热–力学性质进行优化，可根据应用环境要求对材料性质进行有效调控，其研究的稀土钽酸盐热导率最低达到理论极限值。研究成果以第一作者身份发表在 *Scripta Mater.*、*J. Am. Ceram. Soc.*、*J. Europ. Ceram. Soc.*、*Ceram. Int.* 和 *J. Adv. Ceram.*等国际知名期刊上，以第一作者共发表 SCI 论文 10 余篇，申请国家发明专利 10 余项。