

# 双硅酸盐高熵材料热稳定性研究

丁坤英, 贾治豪, 孔祥芬, 王梦潇, 王者, 张涛

(中国民航大学 天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300)

**摘要:** 通过固相反应制备了  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和高熵双硅酸盐粉末  $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Sc}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , 对原始和保温处理后 4 种陶瓷块体的物相组成、弹性模量、热导率和热膨胀系数进行分析。结果表明: 高熵  $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的热膨胀系数和热导率与  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相似, 弹性模量上升了 29.75%;  $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Sc}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  与  $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相比热膨胀系数和热导率分别降低了 5.59% 和 24.78%; 与  $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  相比  $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的热膨胀系数上升了 14.24%, 热导率下降了 15.51%。这表明添加了 Ho 元素的  $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  热导率下降, 热膨胀系数增加后与基底 CMC 的热膨胀系数更为接近。在 1200 和 1300 °C 保温 10、30、50 h 后,  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Sc}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  均表现出良好的高温相稳定性, 其热膨胀系数下降, 但依然与基底 CMC 的热膨胀系数相接近, 它们的弹性模量随着保温时长的增加而增加。

**关键词:** 高熵双硅酸盐; 热环境障涂层; 热导率; 热膨胀系数; 弹性模量

中图分类号: TQ174.75<sup>+</sup>8.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)10-2968-07

航空发动机的涡前温度随着推重比升高而逐渐增大<sup>[1-3]</sup>。为了提升耐高温能力、减少用空气冷却, 涡轮部件采用 SiC 陶瓷基复合材料 (ceramic matrix composite, CMC) 制造。与高温镍基合金相比, CMC 具有低密度 ( $<2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )、高比强度和比模量、优异耐腐蚀和抗蠕变等性能<sup>[4-9]</sup>。然而在服役过程中, CMC 会被氧气和高温水蒸气腐蚀, 生成挥发性气态产物, 导致材料性能下降甚至失效<sup>[10-13]</sup>。环境障涂层 (environmental barrier coatings, EBCs) 则可以减少水蒸气与 CMC 之间的相互作用, 有效解决上述问题。

第 1 代环境障涂层是大气等离子喷涂在硅基陶瓷表面沉积的莫来石涂层。第 2 代环境障涂层是一个拥有多层结构的涂层体系, 主要由 Si 粘结层、莫来石或莫来石+钡锶铝硅酸盐 ( $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , BSAS) 中间层和 BSAS 面层共同组成。目前主流的是第 3 代环境障涂层稀土硅酸盐, 但由于其服役温度的限制, 需要寻找一种既可以抗高温, 也可以耐水氧腐蚀的热环境障涂层 (thermal environmental barrier coatings, TEBCs)<sup>[14-15]</sup>。目前的研究趋势是利用先进的多组元高熵陶瓷 (high-entropy ceramics, HECs)<sup>[16-17]</sup> 设计稀土硅酸盐来制备 TEBCs。这种通过引入稀土阳离子的高熵化设计可

以改善硅酸盐材料的性能。如 Chen<sup>[18]</sup> 和 Dong<sup>[19]</sup> 等人加入 Yb、Lu 和 Gd 等元素制备的高熵硅酸盐陶瓷块体在高温下具有稳定的相结构和低热导率。Guo 等人<sup>[20]</sup> 制备的高熵  $(\text{Lu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Sc}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  在高温下具有良好相稳定性, 同时其热膨胀系数 (coefficient of thermal expansion, CTE) 还低于每个稀土元素  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  的热膨胀系数 (RE=Lu, Yb, Er, Tm, Sc)。研究表明 Sc, Yb 和 Lu 可以稳定稀土硅酸盐  $\beta$  相<sup>[21]</sup>, Sc 和 Ho 可以调节热膨胀系数, Sc 和 Nd 可以降低导热系数<sup>[22-23]</sup>。这些结果为 TEBCs 成分设计提供了参考, 但是多组元稀土 RE 元素与 TEBCs 性能对应关系并不明确, 而且高温下掺杂稀土元素的 TEBCs 热物性能变化的文献较少。因此本工作选取 Yb、Y、Lu、Er、Sc 和 Ho, 利用固相无压烧结, 制备了  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和 3 种高熵双硅酸盐  $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Sc}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$  陶瓷块体。测试 4 种陶瓷块体的相组成、弹性模量、热导率和热膨胀系数, 并探究经过 1200 和 1300 °C 高温长时间保温后上述性能的变化。为高熵稀土双硅酸盐热环境障涂层材料在未来大推重比航空发动机的实际应用中提供基础。

收稿日期: 2023-10-30

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (3122019189)

作者简介: 丁坤英, 男, 1981 年生, 博士, 教授, 中国民航大学天津市民用航空器适航与维修重点实验室, 天津 300300, E-mail: dingkunying@126.com

## 1 实验

以稀土  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE}=\text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Ho}$ ) (纯度 99.99%, 中国合肥凯米克生化科技有限公司) 和  $\text{SiO}_2$  (纯度 99.99%, 中国合肥凯米克生化科技有限公司) 为原料, 遵循各自的化学计量比称量, 通过固相反应合成高熵双硅酸盐 ( $\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (4RE)、( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (5RE<sub>1</sub>)、( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}$ ) $_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (5RE<sub>2</sub>); 用  $\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:2$  制备  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  粉末。用压片机将粉末压制成陶瓷块体, 压力为 20 MPa。在 1500 °C 无压烧结 3 h 得到  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  粉末和陶瓷块体; 在 1600 °C 无压烧结 6 h 得到高熵 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 粉末和陶瓷块体。

利用日本 Rigaku SmartLab SE 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测定合成陶瓷块体的相组成。利用 PCY-高精度热膨胀仪测试样品 400~1400 °C 范围内的热膨胀系数。利用美国 KLa imicro 型纳米压痕仪器测试样品的弹性模量。利用激光闪光分析仪测量样品在氮气环境下从 0 °C 到 1000 °C 的热扩散系数, 并根据公式 (1) 计算样品的热导率  $k$ 。

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

式中,  $\alpha$  是热扩散系数 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );  $\rho$  是密度 (取  $5.54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ );  $C_p$  是热容 (在 0~1000 °C 范围内取  $2.6\text{--}4.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高熵双硅酸盐与 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末的微观结构和物相分析

图 1 是  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 粉末的微观形貌图。从图中可以看出, 4 种陶瓷粉末颗粒呈现无规则的块状。图 2 是  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 粉末的 XRD 图谱。从图中可以看出, 4 种陶瓷粉末的 XRD 与标准 XRD 卡片  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF#82-0734) 的衍射峰最匹配, 均为  $\beta$  相结构, 单斜晶晶系, C2/m(12) 空间群。这说明成功制备了高熵双硅酸盐粉末 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub>。

### 2.2 高熵双硅酸盐与 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 陶瓷块体的物相分析

图 3a 是  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体的 XRD 图谱。从图中可以看出, 制备的陶瓷块体 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 的 XRD 与标准 XRD 卡片  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (PDF#82-0734) 的衍射峰最匹配, 均为  $\beta$  相结构。从图 3b 的 XRD 可以看出, 5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 在 (111) 和 (021) 处的衍射峰发生了偏移。这是由于掺杂的稀土 RE 元素使陶瓷块体发生了晶格畸变, 导致衍射峰发生了偏移。稀土 RE 元素的离子半径尺度如表 1 所示, 其中高熵 5RE<sub>1</sub> 由于添加了小半径稀土离子  $\text{Sc}^{3+}$ , 它的衍射峰向大角度方向偏移。高熵 5RE<sub>2</sub> 由于添加了大半径稀土离子  $\text{Ho}^{3+}$ , 它的衍射峰向小角度方向偏移。

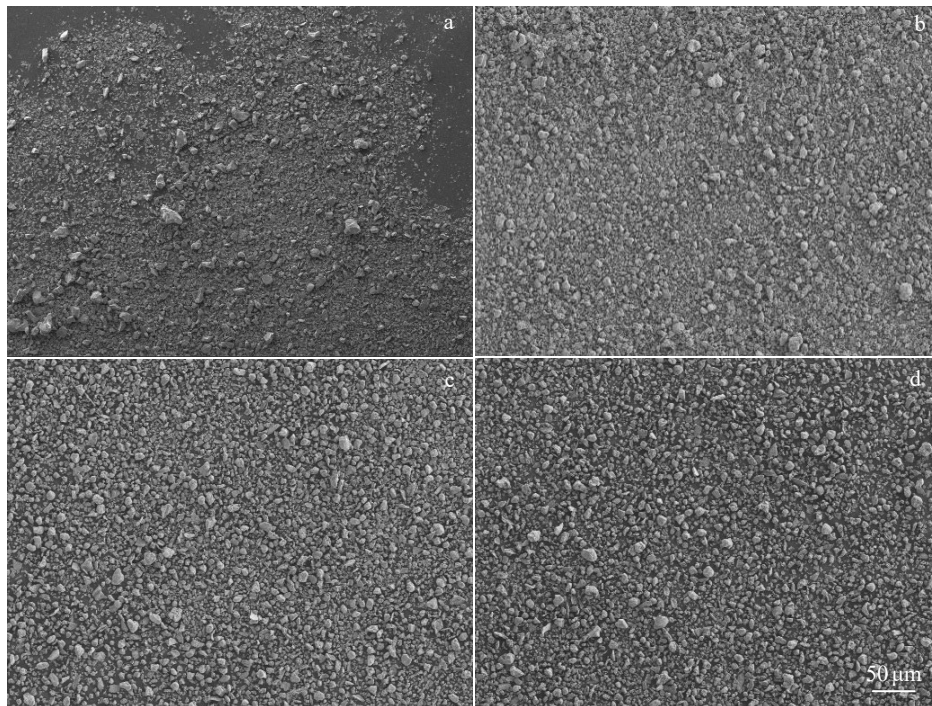


图 1  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 粉末的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (a), 4RE (b), 5RE<sub>1</sub> (c) and 5RE<sub>2</sub> (d) powders

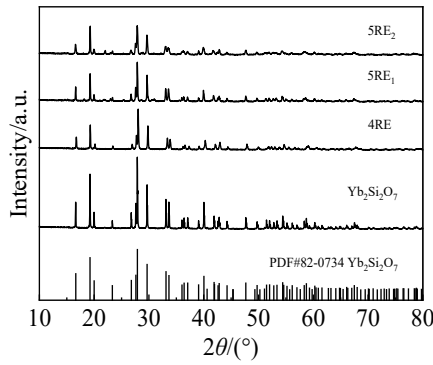


图 2 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub> powders

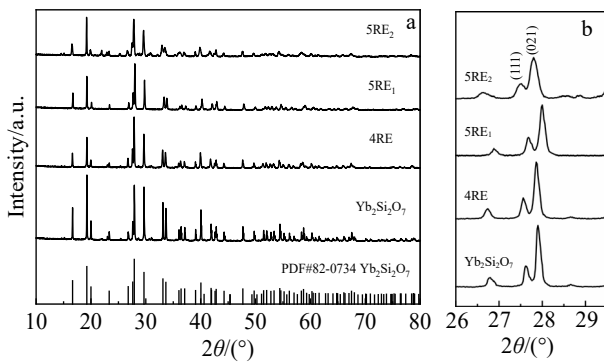


图 3 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体的 XRD 图谱

Fig.3 Overall (a) and localized (b) XRD patterns of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub> ceramic blocks

表 1 稀土(RE)元素的离子半径

Table 1 Ionic radius of rare earth (RE) elements (nm)

Element	Ionic radius
Sc	0.745
Lu	0.861
Yb	0.868
Y	0.900
Er	0.890
Ho	0.901

图 4 是 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体弹性模量的均值，它们的数值分别为 140.64、182.48、191.22、190.04 GPa。与 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相比 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 的弹性模量分别上升了 29.75%、35.96%和 35.12%。表明随着稀土 RE 元素 (RE=Lu, Yb, Y, Ho, Sc, Er) 的掺杂，高熵双硅酸盐弹性模量呈现上升的趋势。

如图 5 是 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体

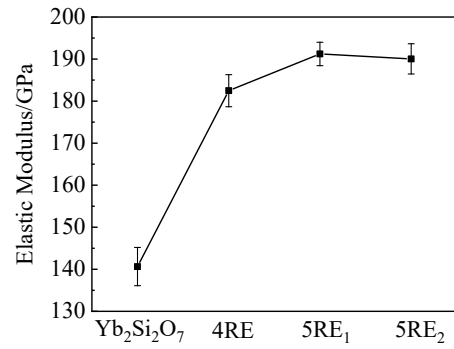


图 4 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体的弹性模量

Fig.4 Elastic modulus of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub> ceramic blocks

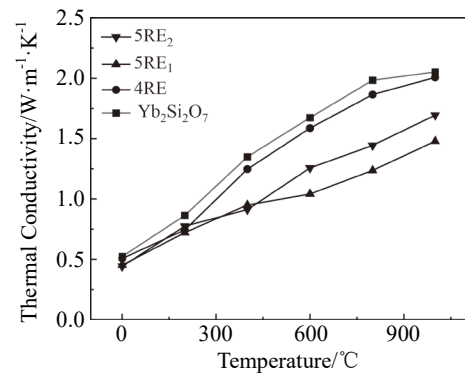


图 5 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体的热导率

Fig.5 Thermal conductivity of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub> ceramic blocks

的热导率。从图中可以看出，4 种陶瓷块体的热导率随温度的升高而上升，并趋于稳定，因此本研究用 900 °C 作为深层更高温度的热导率。其中 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷的热导率均低于 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。这是由于 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体中含有不同稀土阳离子，离子之间质量和半径相差较大，这种离子质量和半径无序降低了声子的平均自由程，增强了声子的散射<sup>[24-25]</sup>，导致 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体热导率与 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相比会有降低，因此添加 Sc 和 Ho 元素会降低材料的热导率。

与基底具有相似的热膨胀系数对于热环境障涂层材料来说是重要的，图 6 是 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体的热膨胀系数。从图中可以看出，4 种陶瓷块体的热膨胀系数随着温度的升高而增大，并逐渐趋于稳定。在 400~1400 °C 内高熵双硅酸盐 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 的热膨胀系数为 2.0×10<sup>-6</sup>~4.8×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>。这与 Si 粘结层的 CTE (3.3×10<sup>-6</sup>~4.5×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)、块状 SiC 和 SiC<sub>f</sub>/SiC 基体复合材料的热膨胀系数 (4.5×10<sup>-6</sup>~5.9×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) 随温度变化的趋势相同。这表明 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 作为热

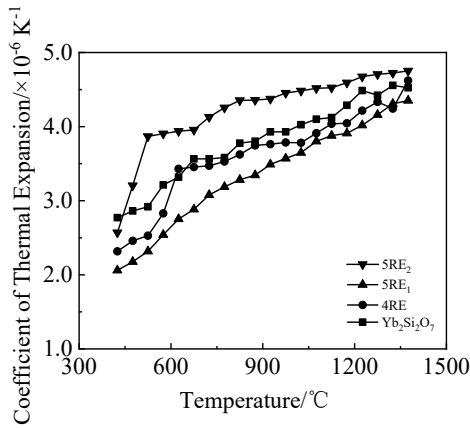


图 6 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体的热膨胀系数  
Fig.6 Coefficients of thermal expansion of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub> ceramic blocks

环境障涂层时不会与基底 CMC 之间出现较大应变，降低了涂层开裂和剥落的风险<sup>[26]</sup>。

表 2 是 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体的晶格常数。由于陶瓷材料的热膨胀系数与晶格中的原子间距成正比<sup>[27]</sup>。因此结合图 6 和表 2 可以得出，添加了小半径稀土离子 Sc<sup>3+</sup> 的高熵 5RE<sub>1</sub> 晶格常数 *a*、*b*、*c* 和热

膨胀系数与高熵 4RE 相比，晶格常数减小，热膨胀系数在 400~1400 °C 内下降了 5.59%。而添加了大半径稀土离子 Ho<sup>3+</sup> 的高熵 5RE<sub>2</sub> 的晶格常数 *a*、*b*、*c* 和热膨胀系数都比高熵 4RE 的大，其中在 400~1400 °C 内 5RE<sub>2</sub> 热膨胀系数增加了 14.24%。这种添加了 Ho 元素的高熵 5RE<sub>2</sub> 热膨胀系数的增加使其在高温时更贴近基底 CMC 的热膨胀系数。

### 2.3 高熵双硅酸盐与 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷块体热稳定性分析

图 7 是 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体经过 1300 °C 保温 50 h 后的 XRD 图谱。从图中可以看出，随着保温时间的延长，4 种陶瓷块体中均没有新相产生，衍射峰也没有发生偏移，证明在这个体系中，添加 Y、Er 和 Lu 元素会促进在高温下都有良好的相稳定性。

图 8 是 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体未保温和 1300 °C 保温 30、50 h 后的弹性模量。从图中可以看出，随着保温时间的增加，4 种陶瓷块体的弹性模量也随之增加。

图 9a 是高熵 5RE<sub>1</sub> 在 1300 °C 下保温 0、10、30 和 50 h 的热膨胀系数。从图中可以看出，高熵 5RE<sub>1</sub> 的热膨胀系数随着高温保温时长的增加会有降低。图 9b 和 9c 是 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体在 1200 和

表 2 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体的晶格常数

Table 2 Lattice constants of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub> ceramic blocks

Material	Structure	Space group	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>β</i> (°)
Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Monoclinic	C2/m	0.69454	0.87340	0.47445	102.62
4RE	Monoclinic	C2/m	0.69350	0.87357	0.47396	102.76
5RE <sub>1</sub>	Monoclinic	C2/m	0.68607	0.87239	0.47160	102.14
5RE <sub>2</sub>	Monoclinic	C2/m	0.70729	0.89153	0.48663	103.05

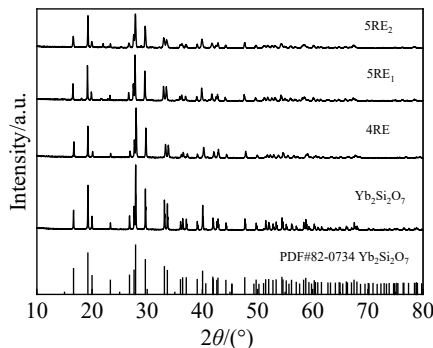


图 7 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体 1300 °C 保温 50 h 的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub> ceramic blocks held at 1300 °C for 50 h

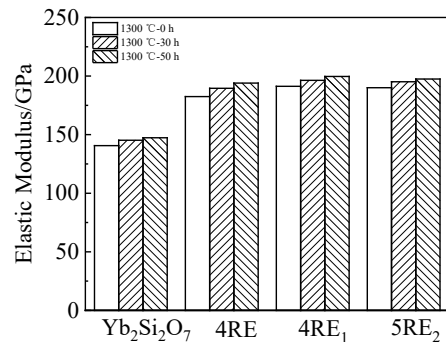


图 8 未保温和 1300 °C 保温 30、50 h 后 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体的弹性模量

Fig.8 Elastic modulus of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub> ceramic blocks without insulation and held at 1300 °C for 30 and 50 h

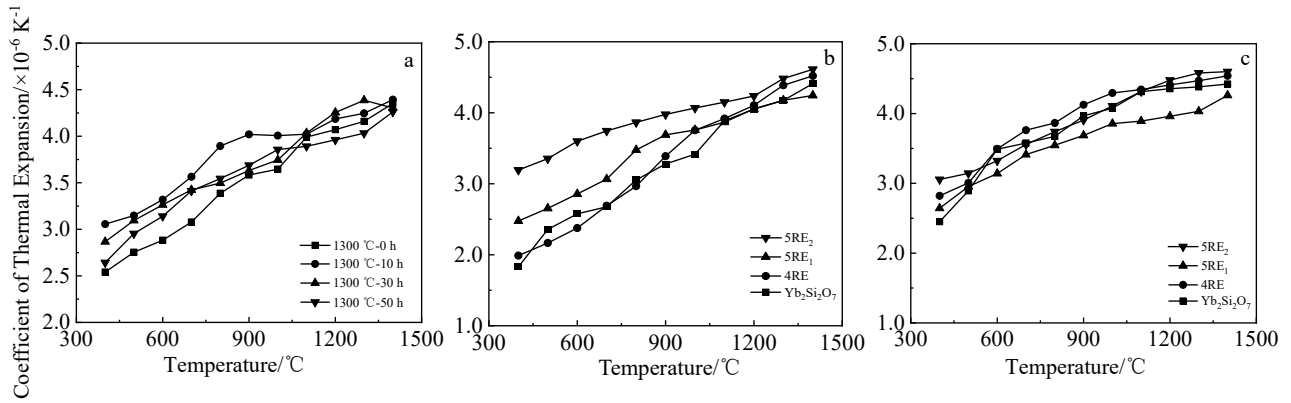


图 9 保温后陶瓷块体的热膨胀系数

Fig.9 Coefficients of thermal expansion of ceramic blocks after insulation: (a) 5RE<sub>1</sub> held at 1300 °C for 0, 10, 30 and 50 h; (b) Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub> held at 1200 °C for 50 h; (c) Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub> held at 1300 °C for 50 h

1300 °C 保温 50 h 后的热膨胀系数。从图中可以看出，随着温度的升高，4 种陶瓷块体的热膨胀系数随之增加。因为此涂层适用于高温下的工作环境，因此本研究对比的是高温 1400 °C 时的热膨胀系数。在 1200 和 1300 °C 保温 50 h 后，与高熵 4RE 相比，添加了 Sc 元素的高熵 5RE<sub>1</sub> 的热膨胀系数平均下降了 6.10% 和 5.39%；添加了 Ho 元素的高熵 5RE<sub>2</sub> 的热膨胀系数平均增加了 2.03% 和 1.24%。这说明保温 50 h 后，温度的升高对 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 陶瓷块体热膨胀系数影响很小。

### 2.4 讨论

高熵(Yb<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的热膨胀系数和热导率与 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相似，弹性模量上升 29.75%。(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与 (Yb<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相比，其热膨胀系数和热导率分别下降了 5.59% 和 24.78%。(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与 (Yb<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相比，热膨胀系数增加了 14.24%，热导率下降了 15.51%。这表明在 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中添加稀土元素 (RE=Y, Lu, Er, Sc, Ho) 会使材料的弹性模量上升。因为多组分的高熵硅酸盐具有比单组分材料更复杂的结构，原子间的作用力更强，且其内部产生的晶格畸变使材料的强度和硬度增加，

导致高熵硅酸盐的弹性模量上升。

添加 Sc 和 Ho 元素的材料热导率降低，是因为如公式 (2) (3) 可知陶瓷的热导率正比于声子的平均自由程  $l_{\Delta M}$  和  $l_{\Delta R}$  [24-25]， $l_{\Delta M}$  表示受质量影响的声子的平均自由程， $l_{\Delta R}$  表示受离子半径影响的声子的平均自由程。

$$\frac{1}{l_{\Delta M}} = \frac{c\alpha^3\omega^4}{4\pi v^3} A_1^2 \quad (2)$$

$$\frac{1}{l_{\Delta R}} = \frac{2c\alpha^3\omega^4}{\pi v^3} J^2\gamma^2 A_2^2 \quad (3)$$

式中， $\alpha^3$  为原子体积； $v$  为横波波速； $\omega$  为声子频率； $c$  为点缺陷浓度； $J$  为常数； $\gamma$  为 Grüneisen 常数； $A_1$  为晶格质量差； $A_2$  为晶格畸变。

由于高熵陶瓷块体中含有不同稀土阳离子，离子之间质量和半径相差较大，这种点缺陷浓度增加，离子质量和半径的差别降低了声子的平均自由程，增强了声子的散射，导致(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的热导率与 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相比会有降低。将(Yb<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 视为掺杂的基体材料，点缺陷浓度一致，如表 3 可知，添加稀土 Sc 元素的  $A_1$  与  $A_2$  比添加 Ho 元素的数值高出 1 个数量级，因此根据公

表 3 热导率相关参数

Table 3 Related thermal conductivity parameters

Material	Equivalent RE relative atomic mass	Equivalent RE <sup>3+</sup> radius/nm
(Yb <sub>0.25</sub> Y <sub>0.25</sub> Lu <sub>0.25</sub> Er <sub>0.25</sub> ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	151.046	0.0879
Sc <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	44.956	0.0745
Ho <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	164.93	0.0901
(Yb <sub>0.2</sub> Y <sub>0.2</sub> Lu <sub>0.2</sub> Er <sub>0.2</sub> Sc <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$A_1=0.70$	$A_2=0.15$
(Yb <sub>0.2</sub> Y <sub>0.2</sub> Lu <sub>0.2</sub> Er <sub>0.2</sub> Ho <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$A_1=-0.09$	$A_2=-0.02$

式可知添加了 Sc 元素的高熵稀土双硅酸盐热导率更低。

添加 Sc 和 Ho 元素的热膨胀系数不同是由于其材料内部声子的正负 Grüneisen 常数比例不同所导致的。一类声子的 Grüneisen 常数为正, 有助于正热膨胀, 主要是位于高频区 Si-O 键的拉伸振动<sup>[28]</sup>。另一类声子的 Grüneisen 常数为负, 有助于负热膨胀, 主要是位于低频区 RE-O 的振动模式。这 2 类声子都有助于热膨胀行为。如图 10 所示是 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 的拉曼光谱, 从图中可以看出添加小离子半径 Sc 的高熵(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>在 400~675 cm<sup>-1</sup> (RE-O 的振动模式) 之间的拉曼峰变宽, 增加了负膨胀声子的比例, 所以(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>热膨胀系数降低。而添加了大离子半径 Ho 元素的高熵(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>在 830~1000 cm<sup>-1</sup> (Si-O 键的拉伸振动) 之间的拉曼峰出现了变宽和移动, 导致材料正膨胀声子比例增加, 使其热膨胀系数增加。且它在 400~1400 °C 范围内的热膨胀系数为 2.56×10<sup>-6</sup>~4.75×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, 这与基底 CMC 的热膨胀系数 (4.5×10<sup>-6</sup>~5.9×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) 最接近。综上所述, 高熵(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>具有低的热导率和与基底更接近的热膨胀系数更适合作为航空发动机热环境障涂层材料。

在经过 1200 和 1300 °C 保温 50 h 后, Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Yb<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的 XRD 均没有新相出现, 表明它们具有良好的高温相稳定性。4 种陶瓷块体的弹性模量均随着温度的升高而增加, 其中在 1300 °C 保温 50 h 后, (Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的弹性模量与 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Yb<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相比为最大。与未经保温处理的 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Yb<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷块体相比, 经过 1200 和 1300 °C 保温 50 h 后 4 种陶瓷块体的热膨胀系数分别下降了 2.53% 和 2.24%、2.18% 和

1.73%、2.94% 和 2.08%、3.19% 和 2.95%, 依然保持在 2.0×10<sup>-6</sup>~4.8×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> 范围内。添加了 Ho 元素的(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 在保温后热膨胀系数依然为最大, 与基底的热膨胀系数匹配性最好。

### 3 结 论

1) 利用无压烧结制备了 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和高熵双硅酸盐(Yb<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷块体, 在 4 种陶瓷块体中添加了 Ho 元素的高熵(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 具有低的热导率和与基底更接近的热膨胀系数, 更适用于作为热环境障涂层材料。

2) 对 Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Yb<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷块体研究表明, 在这个体系中添加 Y、Er 和 Lu 元素会促进材料相稳定性; Sc 和 Ho 元素降低材料热导率; Sc 元素会降低材料热膨胀系数, Ho 元素增加材料热膨胀系数。

3) 经过 1200 和 1300 °C 保温后, Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和高熵双硅酸盐(Yb<sub>0.25</sub>Y<sub>0.25</sub>Lu<sub>0.25</sub>Er<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Sc<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、(Yb<sub>0.2</sub>Y<sub>0.2</sub>Lu<sub>0.2</sub>Er<sub>0.2</sub>Ho<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 陶瓷块体表现出良好的相稳定性, 与未保温处理的 4 种陶瓷块体相比, 保温后的 4 种陶瓷块体在 1400 °C 时的热膨胀系数降低, 弹性模量增加。

### 参考文献 References

- [1] Mou Fei(牟 飞), Xu Tong(徐 彤), Li Guangrong(李广荣) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2023, 42(12): 993
- [2] Jiang Yijun(江义军). *Journal of Aerospace Power*(航空动力学报)[J], 2001, 16(2): 103
- [3] Jiao Jian(焦 健), Qi Zhe(齐 哲), Lv Xiaoxu(吕晓旭) *et al.* *Aerospace Power*(航空动力)[J], 2019(5): 17
- [4] Christin F. *Advanced Engineering Materials*[J], 2002, 4(12): 903
- [5] Li Chongjun, Crosky Alan. *Composites Science and Technology*[J], 2006, 66(15): 2633
- [6] Gaab Lotta, Koch Dietmar, Grathwohl Georg. *Carbon*[J], 2010, 48(10): 2980
- [7] Zhang Xuesong, Chen Yongjun, Hu Junling. *Progress in Aerospace Sciences*[J], 2018, 97: 22
- [8] Yin X M, Han L Y, Liu H M *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2022, 32(35): 2204965
- [9] Li Hejun, Wang Yongjie, Fu Qiangang *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2015, 31(1): 70
- [10] Dong Lin(董 琳), Yang Guanjun(杨冠军), Zhang Xiaofeng(张小锋) *et al.* *China Mechanical Engineering*(中国机械工程)[J],

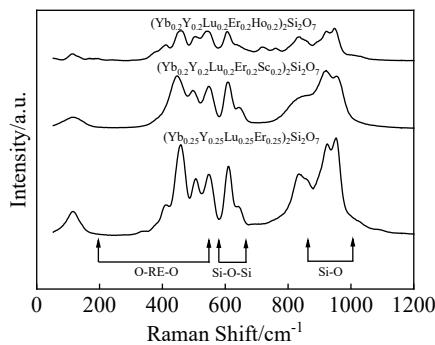


图 10 4RE、5RE<sub>1</sub> 和 5RE<sub>2</sub> 的拉曼光谱

Fig.10 Raman spectra of 4RE, 5RE<sub>1</sub> and 5RE<sub>2</sub>

- 2022, 33(12): 1459
- [11] Eaton H E, Linsey G D. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2002, 22(14): 2741
- [12] Lee K N, Fox D S, Bansal N P. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(10): 1705
- [13] Zhang Menghua(张孟华), Pang Zixuan(庞梓玄), Jia Yunxiang(贾云祥) *et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)*[J], 2021, 41(5): 14
- [14] Turcer L R, Padture N P. *Scripta Materialia*[J], 2018, 154: 111
- [15] Nguyen S T, Nakayama T, Suematsu H *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42: 11314
- [16] Wang Xu, Cheng Minghao, Xiao Guozheng *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 192: 109786
- [17] Dong Y, Ren K, Wang Q K *et al. Journal of Advanced Ceramics*[J], 2022, 11(1): 66
- [18] Chen Heng, Xiang Huimin, Dai Fuzhi *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 36: 134
- [19] Dong Yu, Ren Ke, Lu Yonghong *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(7): 2574
- [20] Guo Xiaotong, Zhang Yulei, Li Tao *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2022, 42(8): 3570
- [21] Felsche J. *Structure & Bonding*[J], 1973, 13(3): 99
- [22] Ridley Mackenzie, Gaskins John, Hopkins Patrick *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 195: 698
- [23] Turcer L R, Sengupta A, Padture N P. *Scripta Materialia*[J], 2021, 191: 40
- [24] Chen Xiaoge, Tang An, Zhang Hongsong *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(12): 13491
- [25] Wu J, Wei X Z, Padture N P *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2004, 85(12): 3031
- [26] Ren Xiaomin, Zhang Jie, Wang Jingyang. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2022, 42(15): 7258
- [27] Stokes J L, Harder B J, Wiesner V L *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2020, 103(1): 622
- [28] Luo Yixiu, Sun Luchao, Wang Jiemin *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(4): 2043

## Study on Thermal Stability of High-Entropy Bisilicate Materials

Ding Kunying, Jia Zhihao, Kong Xiangfen, Wang Mengxiao, Wang Zhe, Zhang Tao

(Tianjin Key Laboratory of Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

**Abstract:**  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and high-entropy bisilicate powders ( $\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Si}_2\text{O}_7$ , ( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_7$ , ( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_7$ ) were prepared by solid phase reaction. The phase composition, coefficient of thermal expansion, thermal conductivity, and elastic modulus of the four ceramic blocks were analyzed before and after heat preservation treatment. The results show that the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of high-entropy ( $\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Si}_2\text{O}_7$ ) are similar to those of  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , and the elastic modulus is increased by 29.75%. Compared with ( $\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Si}_2\text{O}_7$ ), the coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of ( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_7$ ) are decreased by 5.59% and 24.78%, respectively. Compared with ( $\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Si}_2\text{O}_7$ ), the coefficient of thermal expansion of ( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_7$ ) is increased by 14.24% and the thermal conductivity is decreased by 15.51%. This indicates that the thermal conductivity of ( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_7$ ) with Ho elements decreases, and the increased coefficient of thermal expansion is closer to that of the substrate CMC. After holding at 1200 and 1300 °C for 10, 30 and 50 h,  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , ( $\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25}\text{Si}_2\text{O}_7$ ), ( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_7$ ) and ( $\text{Yb}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_7$ ) all exhibit good high temperature phase stability, their coefficients of thermal expansion decrease and remain close to that of the substrate CMC, and their elastic modulus is increased with the increase in the holding time.

**Key words:** high-entropy bisilicate; thermal environment barrier coating; thermal conductivity; coefficient of thermal expansion; elastic modulus

Corresponding author: Ding Kunying, Ph. D., Professor, Tianjin Key Laboratory of Civil Aircraft Airworthiness and Maintenance, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, P. R. China, E-mail: dingkunying@126.com