

引用格式: 周星, 陈琳, 李晨宇, 等.  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  钽酸盐陶瓷的纳米力学性能研究[J]. 中国材料进展, 2025, 44(3): 235–243.

ZHOU X, CHEN L, LI C Y, *et al.* Study on the Nanomechanical Properties of  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  Tantalate Ceramics[J]. Materials China, 2025, 44(3): 235–243.

## 特约专栏

# $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 钽酸盐陶瓷的纳米力学性能研究

周星, 陈琳, 李晨宇, 陈勋磊,  
张陆洋, 徐浩, 冯晶

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 环境障涂层材料广泛应用于航空发动机和高超声速飞行器的陶瓷基复合材料表面, 主要起到隔绝高温水蒸气和空气的作用。为确保足够长的服役寿命, 环境障涂层材料需具备高韧性、高硬度和较低杨氏模量等特性。采用放电等离子烧结工艺制备了致密的  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  ( $\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) 钽酸盐陶瓷, 并系统研究了其纳米力学性能。利用纳米压痕仪对  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  陶瓷的硬度、杨氏模量、断裂韧性、耐磨性和刚度等关键力学性能进行了系统表征, 并分析了影响其力学性能的主要因素。研究表明,  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  陶瓷的杨氏模量 (166.72~196.70 GPa) 和硬度 (9.52~11.69 GPa) 主要受稀土离子半径和致密度的影响。断裂韧性 ( $1.44\sim 1.82\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 与晶粒尺寸密切相关, 采用放电等离子烧结工艺制备的  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  陶瓷具有更细小的晶粒尺寸, 从而显著提高了断裂韧性。刚度 ( $186\ 064\sim 285\ 730\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) 和耐磨性 (0.60~0.65) 则主要受到材料本身硬度和杨氏模量影响, 该陶瓷刚度与硬度呈正相关, 耐磨性较高。通过纳米压痕测试评估了  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  陶瓷的综合力学性能, 探究了它作为环境障涂层材料使用的可行性, 发现  $\text{SmTa}_3\text{O}_9$  展现出优异的综合力学性能, 是极具前景的环境障涂层候选材料。

**关键词:** 稀土钽酸盐; 纳米压痕; 断裂韧性; 力学性能; 环境障涂层

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)03-0235-09

## Study on the Nanomechanical Properties of $\text{RETa}_3\text{O}_9$ Tantalate Ceramics

ZHOU Xing, CHEN Lin, LI Chenyu, CHEN Xunlei,  
ZHANG Luyang, XU Hao, FENG Jing

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,  
Kunming 650093, China)

**Abstract:** Environmental barrier coating materials are widely applied on the surface of ceramic matrix composites in aero engines and hypersonic vehicles, primarily serving to isolate high-temperature water vapor and air. To ensure a sufficiently long service life, environmental barrier coating materials must possess characteristics such as high toughness, high hardness, and relatively low Young's modulus. In this study, dense  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  ( $\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) tantalate ceramics were prepared by spark plasma sintering technology, and their nanomechanical properties were systematically investigated. The

nanoindentation technique was employed to comprehensively characterize key mechanical properties of  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  ceramics, including hardness, Young's modulus, fracture toughness, wear resistance and stiffness, while analyzing the main factors influencing these mechanical properties. The research results demonstrate that the Young's modulus (166.72~196.70 GPa) and hardness (9.52~11.69 GPa) of  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  ceramics are mainly influenced by rare earth ion radius and density. The fracture toughness ( $1.44\sim 1.82\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) shows a strong correlation with grain size, and the  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  ceramics prepared by spark plasma sintering process exhibit finer grain size, which significantly en-

收稿日期: 2025-01-21 修回日期: 2025-02-19

基金项目: 云南省重大科技项目 (202302AG050010); 云南省创新团队项目 (202305AS350018); 昆明理工大学材料科学与工程学院第二批大学生“踔厉成才”训练计划项目 (CLXYCLCC201)

第一作者: 周星, 女, 2002年生, 硕士研究生

通讯作者: 陈琳, 男, 1991年生, 教授, 硕士生导师,

Email: 20240222@kust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202501019

hances fracture toughness. The stiffness ( $186\ 064\sim 285\ 730\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) and wear resistance ( $0.60\sim 0.65$ ) are primarily affected by the material's hardness and Young's modulus, with stiffness showing a positive correlation with hardness, while demonstrating overall excellent wear resistance. This study comprehensively evaluated the integrated mechanical properties of  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  ceramics through nanoindentation testing system, exploring their potential as environmental barrier coating materials. The results indicate that  $\text{SmTa}_3\text{O}_9$  exhibits outstanding comprehensive mechanical properties, making it a highly promising candidate material for environmental barrier coatings.

**Key words:** rare earth tantalate; nanoindentation; fracture toughness; mechanical property; environmental barrier coating

## 1 前言

随着高超声速飞行器和航空发动机高温零部件所承受温度和应力的持续升高,其服役年限显著缩短。因此具有耐高温、低密度和优异力学性能的陶瓷基复合材料广泛应用于航空航天装备热端部件的制造<sup>[1-4]</sup>。常用的陶瓷基复合材料主要包括碳纤维增强碳( $\text{C}_f/\text{C}$ )、碳化硅纤维增强碳化硅( $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ )、碳纤维增强碳化硅( $\text{C}_f/\text{SiC}$ )等体系<sup>[5-7]</sup>。陶瓷基复合材料在高温空气及水蒸气环境中易发生腐蚀及氧化失效,因此需要采用环境障涂层对它进行保护,环境障涂层主要起到隔绝高温空气和水蒸气的作用<sup>[8-10]</sup>。环境障涂层材料需具备高熔点、低热导率、与基体相匹配的热膨胀系数、优异的力学性能及高温相稳定性等特性,以确保与基体的有效结合并发挥最佳保护效果<sup>[11-13]</sup>。目前,研究最为广泛的环境障涂层材料为稀土硅酸盐  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  和  $\text{RE}_2\text{SiO}_5$  (RE 代表稀土元素)<sup>[14, 15]</sup>,这类材料具有较低的热膨胀系数和杨氏模量,良好的  $\text{SiO}_2$  化学相容性以及较低的热导率等优点<sup>[16, 17]</sup>。然而,在室温至  $1200\ ^\circ\text{C}$  范围内,稀土硅酸盐易发生相变,导致涂层失效<sup>[18-20]</sup>,因此开发新型环境障涂层材料势在必行。稀土钽酸盐 ( $\text{RETaO}_4$ 、 $\text{RE}_3\text{TaO}_7$  和  $\text{RETa}_3\text{O}_9$ ) 因其高熔点、低热导率和可控的热膨胀系数等特性,在热防护涂层材料领域受到广泛关注<sup>[21-24]</sup>。在 3 个体系的钽酸盐陶瓷中,  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  具有最低的热膨胀系数 ( $\sim 4\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>,与陶瓷基复合材料的热膨胀系数较为接近,是潜在的环境障涂层候选材料。Chen 等<sup>[25]</sup>研究了  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  的热导率、热膨胀系数及高温稳定性,证实它具有低热导率和优异的高温稳定性。同时通过高熵工程进一步优化其热学性能,使它成为潜在的热障/环境障功能一体化涂层材料<sup>[26]</sup>。除热学性能之外,力学性能对于环境障涂层的服役性能也至关重要。在环境障涂层体系中,多使用 Si 作为粘结层提高陶瓷涂层与基底的结合性能。高温服役过程中 Si 被氧化形成  $\text{SiO}_2$ ,涂层与  $\text{SiO}_2$  界面产生热应力导致涂层开裂、剥落乃至最终失效<sup>[27-29]</sup>。这就要求环境障涂层材料必须具有高韧性,从而有效抑制涂层中裂纹的产生及扩展<sup>[30-33]</sup>。此外,高硬度和较低杨氏模量有利于提高涂层抗高速粒子冲击能力和应变容限。综上所述,理想的环境障涂层材料应该兼具高韧性、

高硬度和低杨氏模量等特性,这对延长其服役寿命至关重要。

针对环境障涂层材料的力学性能需求,本文选择  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  (RE = La, Nd, Sm, Gd, Ho) 陶瓷作为研究对象。采用放电等离子烧结制备致密  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  块体陶瓷。基于纳米压痕技术表征  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  陶瓷的硬度、杨氏模量、断裂韧性、耐磨性和刚度等关键力学性能,通过分析影响其力学性能的关键参数,解析控制其力学性能的主要因素,为开发力学性能优异的环境障涂层材料提供参考。

## 2 实验

### 2.1 试样制备

放电等离子烧结通过在粉末颗粒间直接通入脉冲电流实现快速加热烧结,是制备超高温陶瓷的常用方法<sup>[6]</sup>,其脉冲电流可有效促进试样致密化。此外,放电等离子烧结还具有升温速率快、烧结时间短和组织结构可控等诸多优势。其中,快速升温是实现高致密度和细小晶粒超高温陶瓷制备的关键<sup>[6, 34, 35]</sup>。与热压烧结和无压固相法相比,放电等离子烧结可在较低温度下实现致密化,并抑制晶粒长大。同时,放电等离子烧结还能有效降低晶界低熔点物质的含量,显著改善材料的力学性能<sup>[36]</sup>,是一种极具应用前景的制备技术。本研究采用放电等离子烧结法制备致密的  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  陶瓷试样,具体过程如下。以纯度为 99.9% 的  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE = La, Nd, Sm, Gd, Ho) 和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  粉末为原料(阿拉丁试剂(上海)有限公司),将所有氧化物粉末在  $1000\ ^\circ\text{C}$  条件下保温 3 h 进行烘干,以去除残留在氧化物中的水分。按照  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  的比例称取  $\text{RE}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  粉末,以无水乙醇为球磨介质,在行星球磨机中以  $300\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率研磨 12 h,得到成分均匀的混合粉,接着将混合粉在干燥箱中  $70\ ^\circ\text{C}$  干燥 12 h。将干燥后的粉末在  $1500\ ^\circ\text{C}$  烧结 6 h 获得单相的  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  粉体,将粉末过孔径约为  $50\ \mu\text{m}$  筛网,最后通过放电等离子烧结得到致密的  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  块体陶瓷,烧结温度为  $1500\ ^\circ\text{C}$ ,保温 10 min,升温速率为  $100\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,压力为  $90\ \text{MPa}$ 。

### 2.2 结构分析

使用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, MiniFlex 600, Rigaku, Japan) 分析  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  试样物相组成,其

中: 芯片靶材为 Cu 靶, X 射线衍射  $2\theta$  角范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ , 扫描速度为  $10 (^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用阿基米德密度天平测试试样的实际密度, 测试干重( $w_1$ )、湿重( $w_2$ )和饱和湿重( $w_3$ ), 根据式(1)和式(2)分别计算试样的实际密度( $\rho$ )和孔隙率( $\varphi$ ):

$$\rho = \frac{w_1}{w_3 - w_2} \quad (1)$$

$$\varphi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (2)$$

其中,  $\rho_0$  为理论密度。使用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, JSM-7800F, JEOL, Japan) 观察试样表面显微形貌, 并使用电子探针微区分析仪 (electron probe micro-analysis, EPMA, EPMA-1720H, Shimadzu, Japan) 对 SmTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样进行面扫描测试来确定试样中各元素分布情况。

### 2.3 力学性能测试

使用纳米压痕测试仪 (iMicro, iNano, USA) 的连续刚度模型和 3D 模型测试 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 的硬度和杨氏模量, 并计算其断裂韧性、刚度和耐磨性。其中硬度( $H$ )和断裂韧性( $K_{IC}$ )是根据压痕对角线长度( $d$ )、压痕裂纹长度( $c$ )、固定载荷( $P$ )和杨氏模量( $E$ )测定的。每个试样的断裂韧性均测试 9 次, 去除测试结果中的最小值和最大值后将剩余结果取平均值。在 3D 测试中, 选取  $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$  区域, 以  $10 \mu\text{m}$  为间隔距离, 共测试 225 个点。根据式(3)<sup>[37-39]</sup> 计算试样的断裂韧性( $K_{IC}$ ):

$$K_{IC} = \frac{P}{d\sqrt{c}} \cdot A \cdot \left( \frac{E}{0.927H} \right)^{\frac{2}{5}} \quad (3)$$

其中,  $P=500 \text{ mN}$ ,  $A=0.0089$ , 为材料常数。

刚度是指材料在受到外力作用时抵抗弹性变形的能力, 是表征材料弹性变形难易程度的物理量之一。在宏观弹性范围内, 刚度是荷载与位移的正比例系数, 即引起单位位移所需的力。耐磨性是指材料抵抗机械磨损的能力, 对环境障涂层材料而言较高的耐磨性有利于提高服役寿命。根据式(4)<sup>[40]</sup> 和式(5)<sup>[41]</sup> 分别计算试样的刚度( $K$ )和耐磨性( $\eta$ ):

$$K = \frac{P_{\max}}{h_{\max}} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{W_p}{W_t} \quad (5)$$

其中,  $P_{\max}=500 \text{ mN}$ , 为最大载荷,  $h_{\max}$  为压头压入的最大深度,  $W_p$  为塑性变形功,  $W_t$  为纳米压痕总压痕功。

## 3 结果与讨论

### 3.1 显微结构

图 1 为 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的 XRD 图谱。从图中可以看

出, LaTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的主要衍射峰与标准卡片 PDF#42-0061 对应, 其余 4 个 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的主要衍射峰与标准卡片 PDF#18-0526 对应, 表明通过放电等离子烧结法制备出了钙钛矿结构的 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 陶瓷。在 HoTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 中检测到强度极低的第二相衍射峰, 与 RETaO<sub>4</sub> 的标准卡片 PDF#19-1013 对应。由于 RETaO<sub>4</sub> 的结晶温度约为  $840^\circ\text{C}$ <sup>[26, 42]</sup>, 而 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 的烧结温度远高于  $840^\circ\text{C}$ , 使得在结晶过程中极易析出 RETaO<sub>4</sub> 第二相。RETaO<sub>4</sub> 衍射峰的峰强度极低, 微量的 RETaO<sub>4</sub> 相并不会对 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的力学性能产生影响。由此可见, 通过放电等离子烧结可以制备得到致密的 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 块体陶瓷, 且该块体陶瓷适合用于进行纳米力学性能测试。

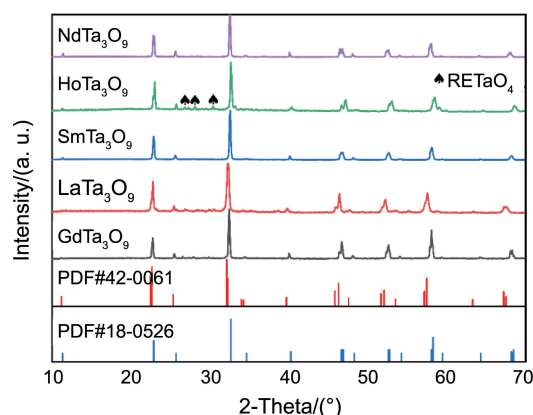


图 1 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> samples

将抛光处理后的 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样在  $1400^\circ\text{C}$  下热腐蚀 10 h, 通过 SEM 和 EPMA 面扫描测试热腐蚀后的试样, 观察试样表面晶粒和元素分布情况, 图 2 为试样的显微组织和元素分布图。从图 2a~2e 可知, 在二次电子模式下 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样组织中未出现明显的孔洞, 表明通过放电等离子烧结法制备的 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 陶瓷致密性良好, 同时未在组织中观察到衬度不同的第二相晶粒, 这与上述 XRD 结果一致。图中大多数晶粒尺寸为  $2 \sim 5 \mu\text{m}$ , 明显小于通过无压固相法烧结得到的单稀土 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 陶瓷<sup>[25]</sup>。可知通过放电等离子烧结的 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 陶瓷晶粒得到细化, 这也是放电等离子烧结的 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 陶瓷比无压固相法烧结制备的试样具有更高的断裂韧性的原因之一。图 2f~2h 显示 Sm 和 Ta 元素在晶粒当中均匀分布, O 元素分布存在些许偏析与聚集, 这可能是试样表面存在高度起伏导致的。

### 3.2 纳米力学性能

图 3 为 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的纳米压痕载荷-位移曲线, 图中标注了压头压入最大深度  $h_{\max}$  以及压头最终压入深度  $h_r$ 。纳米压痕测试共分为 3 个阶段: 加载、保压和卸载阶段, 同样以 SmTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的载荷-位移曲线为例进行说



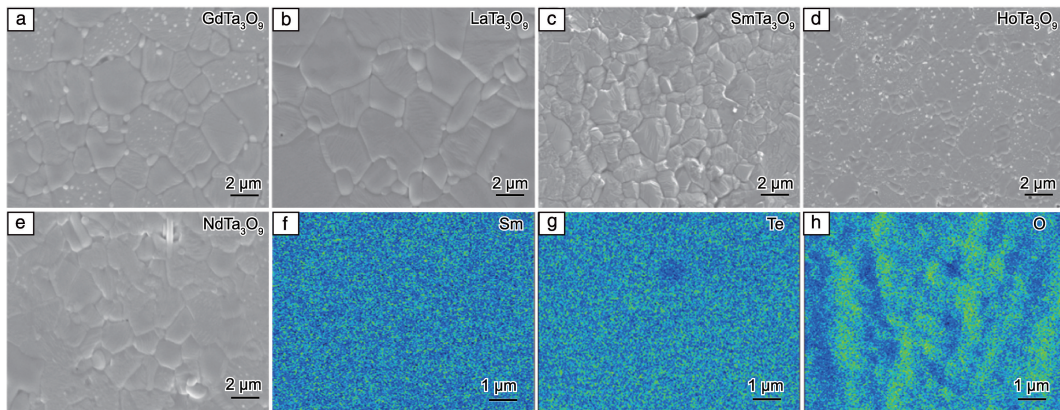


图 2 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的显微组织 SEM 照片(a~e)和 EDS 元素分布图(f~h)

Fig. 2 SEM images of microstructure (a~e) and EDS elemental distributions (f~h) of RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> samples

明。随着载荷增大压痕深度也逐渐增大,在载荷达到最大值  $P_{\max}$  时表明加载阶段结束;随后进入保压阶段,此时载荷保持在最大值  $P_{\max}$ ,压痕深度不断增大,当压痕深度达到最大值时保压阶段结束;最后进入卸载阶段,随着载荷减小压痕深度减小,压头最终压入深度为  $h_r$ ,这是陶瓷的回弹特性所致<sup>[43]</sup>。值得注意的是,在处理数据时每个试样的载荷-位移曲线都出现了“位移突退”现象<sup>[44, 45]</sup>,也就是图中虚线框标注部分。表 1 显示 RE-Ta<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 的杨氏模量为 166.72~196.70 GPa,硬度为 9.52~11.69 GPa,可知该试样具有较高的硬度和相对较低的杨氏模量,符合环境障涂层的性能要求。Chen 等<sup>[26]</sup>报道用维氏硬度测试得到 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 的硬度为 8.8~9.5 GPa,可以看到纳米压痕的测试结果略微高于维氏硬度测试结果,这是压头尺寸效应导致的。最常用的热防护涂层材料 8YSZ 硬度约为 9.9 GPa,杨氏模量为 200 GPa<sup>[46]</sup>;环境障涂层材料 RE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的硬度超过 10 GPa,杨氏模量为 200~240 GPa<sup>[14, 47]</sup>;RE<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub> 钽酸盐的硬度为 5.1~10.2 GPa,杨氏模量为 120~242 GPa<sup>[48, 49]</sup>。由此可见,RE-Ta<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 的硬度相对较高,杨氏模量则与其它氧化物相当。

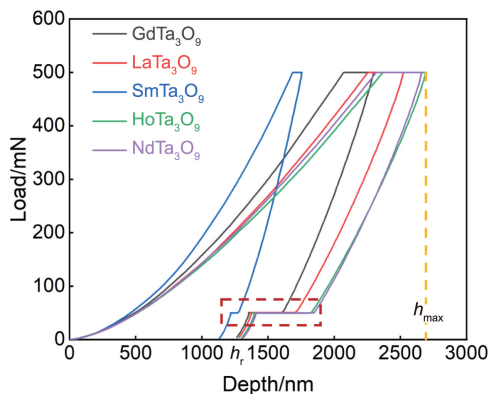


图 3 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的纳米压痕载荷-位移曲线

Fig. 3 Load-displacement curves of nanoindentation of RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> samples

表 1 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的杨氏模量、纳米硬度和断裂韧性

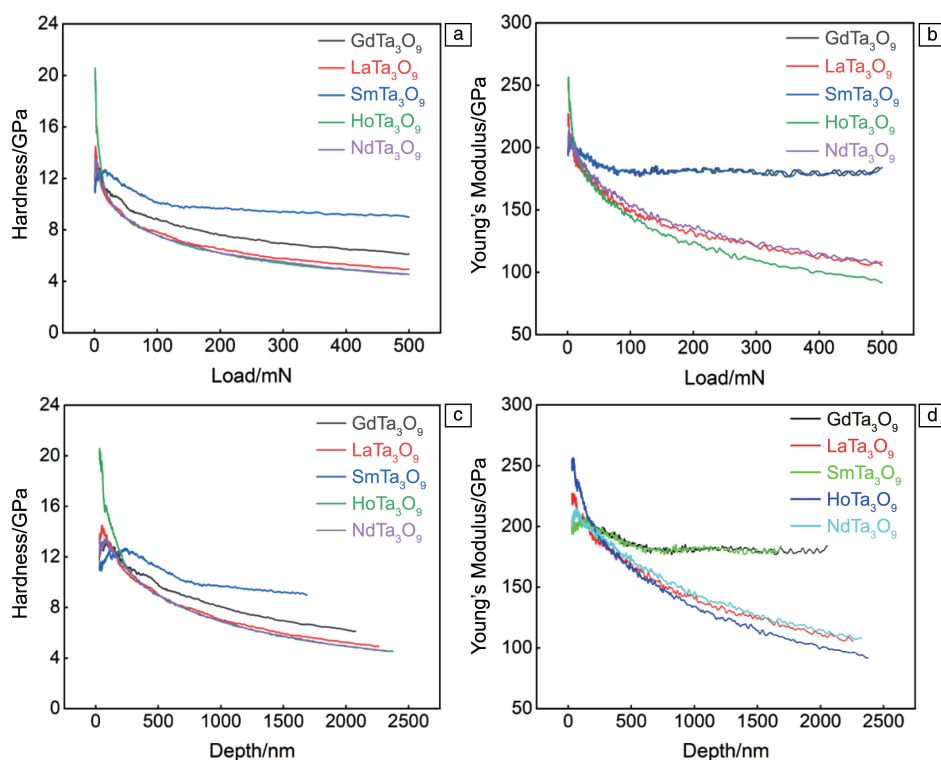
Table 1 Young's modulus, nano-hardness and fracture toughness of RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> samples

Sample	$E/\text{GPa}$	$H/\text{GPa}$	$K_{\text{IC}}/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$
GdTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	174.74±4.24	10.16±0.42	1.82±0.63
LaTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	177.35±4.86	9.82±0.28	1.63±0.29
SmTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	196.70±4.29	11.69±0.37	1.75±0.18
HoTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	166.72±9.88	9.52±0.56	1.44±0.18
NdTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	176.60±8.83	9.94±0.39	1.60±0.21

图 4 为 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样硬度、杨氏模量随载荷和深度的变化曲线。图 4a 和 4b 显示硬度和杨氏模量总体上随着载荷的增大呈现出逐渐减小的趋势,其中 SmTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的减小幅度最小, HoTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的减小幅度最大。变化曲线在载荷大约为 20 mN 时出现了一个拐点,这是粗糙度和残余应力导致的。首先,由于试样表面无法保证绝对光滑,因此表面存在一定的粗糙度,而纳米压痕的压头灵敏度很高,当压头接触到不光滑的试样表面时就会导致测量结果不稳定;其次,当压头随着载荷增大慢慢从表面进入试样内部时,试样内部的残余应力也会对压头产生影响,这两者共同作用使得初始的硬度和杨氏模量变化不稳定且出现正相关趋势<sup>[50]</sup>。当载荷大于 20 mN 后,压头压入试样内部不再存在粗糙度和残余应力的作用,曲线的变化趋势趋于稳定。图 4c 和 4d 为硬度和杨氏模量随深度的变化曲线,其变化趋势与前面载荷因素引起的性能变化所述基本一致。

图 5 为 3D 模型测试的 RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的力学性能随位置变化的结果。图 5a~5e 分别为 GdTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub>、LaTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub>、SmTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub>、HoTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 及 NdTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> 试样的硬度和杨氏模量的三维云图,从图中可以看出,试样的硬度和杨氏模量在各自平均值上下波动,基本均匀分布且波动范围较小,与单点连续刚度模型的硬度及杨氏模量保持一致(表 1)。



图4  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  试样的纳米硬度、杨氏模量随载荷和深度的变化曲线Fig. 4 Variation curves of nano-hardness and Young's modulus of  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  samples with load and depth

### 3.3 断裂韧性

表1和图6a显示了5个 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 试样的杨氏模量(166.72~196.70 GPa)、硬度(9.52~11.69 GPa)和断裂韧性( $1.44 \sim 1.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )。断裂韧性用来表征材料阻止裂纹扩展的能力,是度量材料韧性好坏的一个定量指标。高的断裂韧性有利于材料在受到外力作用时更好地吸收和分散能量,从而避免或减缓断裂。单稀土 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 的断裂韧性为 $1.44 \sim 1.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,低于8YSZ( $4.43 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )<sup>[51]</sup>和铁弹性的 $\text{YTao}_4$ ( $2.4 \sim 3.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )<sup>[52]</sup>。在传统的单相陶瓷材料中径向裂纹在压痕角处呈直线扩展路径,在 $\text{RETaO}_4$ 中铁弹畴的存在使得径向裂纹扩展路径由直线转为锯齿形,使裂纹扩展速率得到有效减缓,也就是所谓的铁弹畴增韧机制<sup>[53]</sup>。本文通过放电等离子烧结制备的 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 陶瓷比传统无压固相法烧结制备的 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 具有更高的断裂韧性,主要是因为放电等离子烧结的 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 陶瓷平均晶粒尺寸更小,晶粒细化使得材料的强度和塑性都得到了一定程度的提高。在测试的5个试样中, $\text{GdTa}_3\text{O}_9$ 试样断裂韧性最高,达到了 $1.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。综合考核杨氏模量、硬度和断裂韧性,可知 $\text{SmTa}_3\text{O}_9$ 的纳米力学性能最佳。

图6b为 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 的硬度随杨氏模量的变化趋势,

结果显示硬度与杨氏模量基本呈正相关关系,其中 $\text{SmTa}_3\text{O}_9$ 和 $\text{HoTa}_3\text{O}_9$ 试样分别具有最高和最低的硬度,以及对应最高和最低的杨氏模量。杨氏模量主要受到化学键结合强度的影响,化学键强度增强和化学键键长减小通常都会使得杨氏模量增大。在 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 试样中,稀土元素离子半径从大到小排列为 $\text{La}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Ho}^{3+}$ ,其中 $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ 的致密度超过了99%,这可能是 $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ 的杨氏模量高于 $\text{HoTa}_3\text{O}_9$ 的原因。致密度和晶粒尺寸等因素都会影响试样的硬度,致密度越高硬度越大,同时晶粒细化能够有效提高硬度。图6c和6d为 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 的断裂韧性随杨氏模量和硬度的变化曲线,可以看出断裂韧性与杨氏模量及硬度之间无线性关系。

### 3.4 刚度和耐磨性

同一载荷之下5个 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 试样的最大压入深度是不同的,这说明它们具有不同的刚度。 $\text{SmTa}_3\text{O}_9$ 的压入深度最小,刚度最大( $285\,730 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ); $\text{HoTa}_3\text{O}_9$ 的压入深度最大,刚度最小( $186\,064 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ),具体结果如图7a所示。刚度存在差异说明试样的力学性能如硬度和杨氏模量等方面均存在差别,一般情况下硬度和刚度呈正相关关系,这也与上述测试结果相吻合。

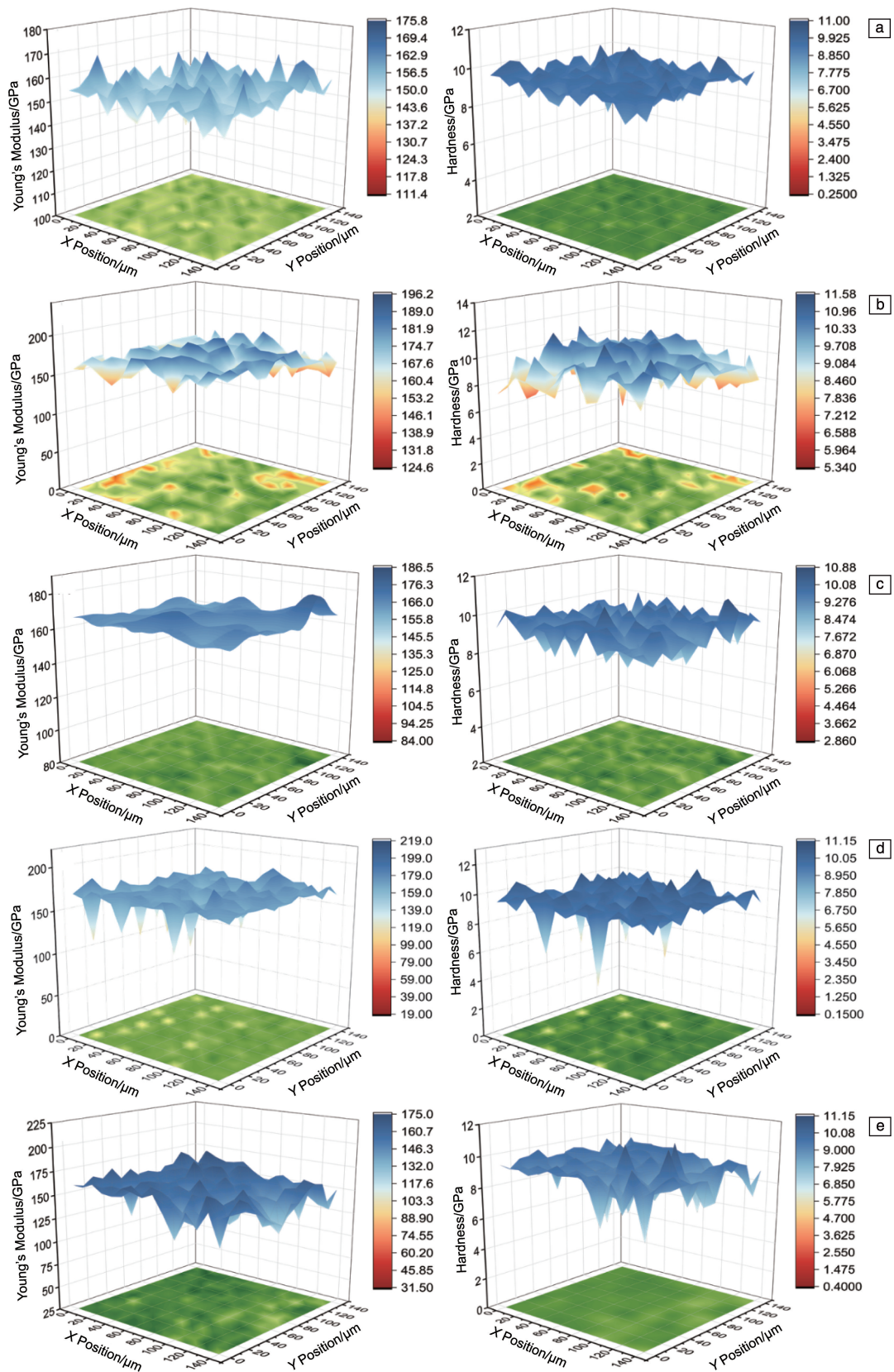
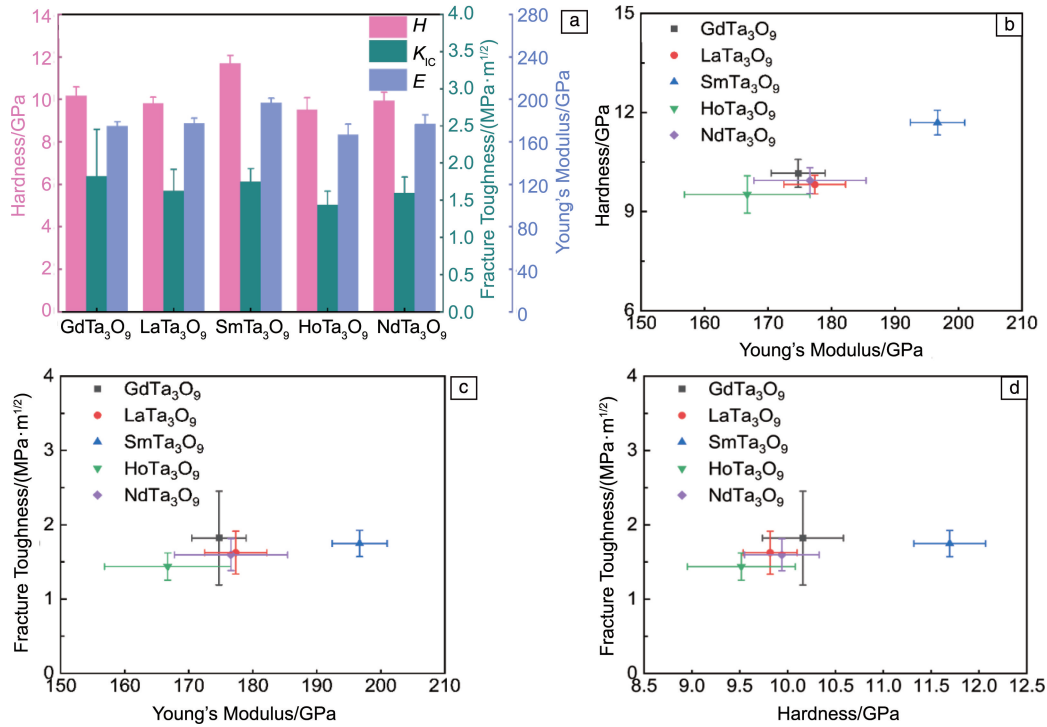


图 5 纳米压痕 3D 模式下  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  试样力学性能: (a)  $\text{GdTa}_3\text{O}_9$ , (b)  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ , (c)  $\text{SmTa}_3\text{O}_9$ , (d)  $\text{HoTa}_3\text{O}_9$ , (e)  $\text{NdTa}_3\text{O}_9$

Fig. 5 Mechanical properties of  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  samples in 3D mode of nanoindentation: (a)  $\text{GdTa}_3\text{O}_9$ , (b)  $\text{LaTa}_3\text{O}_9$ , (c)  $\text{SmTa}_3\text{O}_9$ , (d)  $\text{HoTa}_3\text{O}_9$ , (e)  $\text{NdTa}_3\text{O}_9$

图6  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  试样杨氏模量、纳米硬度和断裂韧性结果及相互联系Fig. 6 Young's modulus, nano-hardness and fracture toughness results and relationships of  $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 

此外,通过纳米压痕的加载和卸载曲线预估试样的耐磨性。纳米压痕总压痕功、弹性变形功和塑性变形功分别由式(6)~式(8)<sup>[54, 55]</sup>进行计算:

$$W_t = \int_0^{h_{\max}} P_L(h) dh \quad (6)$$

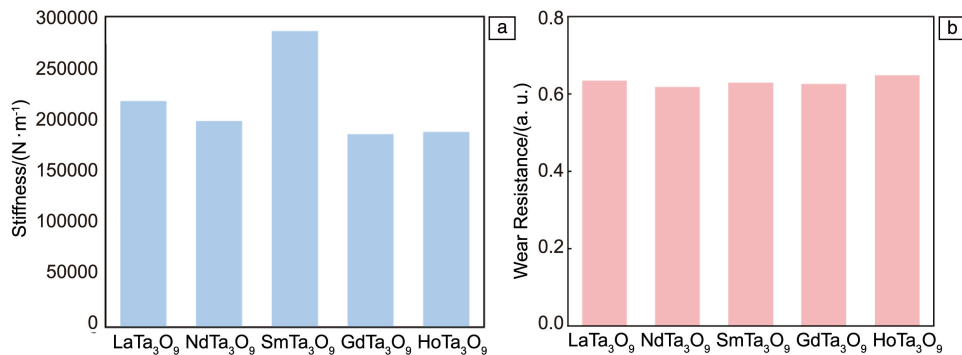
$$W_e = \int_{h_r}^{h_{\max}} P_U(h) dh \quad (7)$$

$$W_p = W_t - W_e \quad (8)$$

其中,  $W_t$  是总压痕功,  $P_L$  是加载载荷,  $h_{\max}$  是最大位移;  $W_e$  是弹性变形功,  $P_U$  是卸载载荷,  $h_r$  是最终压入深度;  $W_p$  是塑性变形功。纳米压痕总压痕功由塑性变形

功和弹性变形功组成,总压痕功和弹性变形功可分别用加载曲线和卸载曲线与坐标轴所围合的面积来近似估算,塑性变形功通过二者差值近似估算。材料的耐磨性通过塑性变形功在总压痕功中的占比进行估算,计算公式如实验部分所示。

图7b是 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 试样的塑性变形功与总压痕功的比值。从图中可以看到随着稀土元素种类的变化,试样比值变化较小,约为0.60~0.65。 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 的 $W_p/W_t$ 值高于YSZ(0.58)和 $\text{YTaO}_4$ (0.49)<sup>[56, 57]</sup>,表明 $\text{RETa}_3\text{O}_9$ 陶瓷的耐磨性优于YSZ和 $\text{YTaO}_4$ 。

图7  $\text{RETa}_3\text{O}_9$  试样的刚度(a)和耐磨性(b)Fig. 7 Stiffness (a) and wear resistance (b) of  $\text{RETa}_3\text{O}_9$



## 4 结 论

本研究采用放电等离子烧结工艺制备了致密的  $\text{RE-Ta}_3\text{O}_9$  ( $\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ) 陶瓷, 通过纳米压痕实验对其硬度、杨氏模量、断裂韧性、耐磨性和刚度等关键力学性能进行了测试, 分析了  $\text{RE-Ta}_3\text{O}_9$  陶瓷力学性能的变化趋势和影响因素。结果表明,  $\text{RE-Ta}_3\text{O}_9$  陶瓷具有较低的杨氏模量 (166.72~196.70 GPa)、较高的硬度 (9.52~11.69 GPa) 和耐磨性 (0.60~0.65), 但是断裂韧性 (1.44~1.82  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) 较低。杨氏模量和硬度主要受稀土离子半径和致密度的影响; 可通过放电等离子烧结工艺制备得到平均晶粒尺寸更小的  $\text{RE-Ta}_3\text{O}_9$  陶瓷, 有利于提高其断裂韧性。综合考虑上述关键力学性能, 得出在研究的  $\text{RE-Ta}_3\text{O}_9$  陶瓷中  $\text{Sm-Ta}_3\text{O}_9$  具有最佳的综合力学性能, 可作为环境障涂层的备选材料。

## 参考文献 References

- [1] 白博添, 章德铭, 冀晓鹏, 等. 热喷涂技术[J], 2022, 14(3): 1-12.  
BAI B T, ZHANG D M, JI X J, *et al.* Thermal Spray Technology [J], 2022, 14(3): 1-12.
- [2] NI D, CHENG Y, ZHANG J, *et al.* Journal of Advanced Ceramics [J], 2022, 11(1): 1-56.
- [3] CAO X, VASSEN R, STOEVEER D. Journal of the European Ceramic Society[J], 2004, 24(1): 1-10.
- [4] SZWEDA A, BUTNER S, RUFFONI J, *et al.* Development and Evaluation of Hybrid Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composite Combustor Liners[C]//Proceedings of the ASME Turbo Expo Current. New York: Amer Soc Mechanical Engineers Three Park Avenue, 2005, 1: 315-321.
- [5] WANG P, LIU F, WANG H, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2019, 35(12): 2743-2750.
- [6] 陈玉峰, 洪长青, 胡成龙, 等. 现代技术陶瓷[J], 2017, 38(5): 311-390.  
CHEN Y F, HONG C Q, HU C L, *et al.* Advanced Ceramics[J], 2017, 38(5): 311-390.
- [7] GERENDAS M, CADORET Y, WILHELMI C, *et al.* Improvement of Oxide/Oxide CMC and Development of Combustor and Turbine Components in the HiPOC Program[C]//Proceedings of the Asme Turbo Expo. New York: Amer Soc Mechanical Engineers Three Park Avenue, 2011, 1: 477-490.
- [8] 田志林, 王京阳. 现代技术陶瓷[J], 2018, 39(5): 295-320.  
TIAN Z L, WANG J Y. Advanced Ceramics[J], 2018, 39(5): 295-320.
- [9] POERSCHKE D L, JACKSON R W, LEVI C G. Annual Review of Materials Research[J], 2017, 47: 297-330.
- [10] 梁锐辉, 钟鑫, 洪督, 等. 无机材料学报[J/OL], 2024. (2024-11-07) [2025-03-06]. <https://link.cnki.net/urlid/31.1363.TQ.20241122.1624.002>.
- LIANG R H, ZHONG X, HONG D, *et al.* Journal of Inorganic Materials[J/OL], 2024. (2024-11-07) [2025-03-06]. <https://link.cnki.net/urlid/31.1363.TQ.20241122.1624.002>.
- [11] 王建坤, 陈琳, 吴鹏, 等. 湘潭大学学报(自然科学版)[J], 2019, 41(6): 69-87.  
WANG J K, CHEN L, WU P, *et al.* Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition)[J], 2019, 41(6): 69-87.
- [12] MENG H, WEI P, TANG Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry [J], 2024, 10(3): 738-747.
- [13] ZOU B, ZHANG Y, WANG Y, *et al.* Journal of Advanced Ceramics [J], 2024, 13(10): 1523-1534.
- [14] WANG X, MENG M, XU F, *et al.* Journal of Advanced Ceramics[J], 2024, 13(5): 549-560.
- [15] DU Y, TIAN Z, ZHENG L, *et al.* Ceramics International[J], 2024, 50(18): 32187-32197.
- [16] TIAN Z, ZHENG L, LI Z, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2016, 36(11): 2813-2823.
- [17] TURCER L R, SENGUPTA A, PADTURE N P. Scripta Materialia [J], 2021, 191: 40-45.
- [18] 王亚文. 稀土硅酸盐环境障涂层高温腐蚀行为与机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.  
WANG Y W. High Temperature Corrosion Behaviors and Mechanism of Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [19] KOTELNIKOV A R, SUK N I, KORZHINSKAYA V S, *et al.* Doklady Earth Sciences[J], 2019, 484(2): 185-188.
- [20] JOSE F C A, ESCUDERO A, SUCHOMEL M R, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2012, 32(10): 2477-2486.
- [21] 陈琳, 冯晶. 现代技术陶瓷[J], 2019, 40(6): 367-397.  
CHEN L, FENG J. Advanced Ceramics[J], 2019, 40(6): 367-397.
- [22] 王瑞达, 赵世贤, 李磊, 等. 硅酸盐学报[J], 2023, 51(12): 3133-3143.  
WANG R D, ZHAO S X, LI L, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society[J], 2023, 51(12): 3133-3143.
- [23] CHEN L, HU M, GUO J, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2020, 52: 20-28.
- [24] CHEN L, LI B, FENG J. Progress in Materials Science[J], 2024, 144: 101265.
- [25] CHEN L, JIANG Y, CHONG X, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2018, 101(3): 1266-1278.
- [26] CHEN L, LI B, GUO J, *et al.* Journal of Advanced Ceramics[J], 2022, 11(4): 556-569.
- [27] 张欢欢, 高俊国, 李岩. 现代技术陶瓷[J], 2022, 43(3): 197-205.  
ZHANG H H, GAO J G, LI Y. Advanced Ceramics[J], 2022, 43(3): 197-205.
- [28] CHEN L, LUO J C, YANG W Q, *et al.* Journal of Advanced Ceramics [J], 2024, 13(3): 388-401.

- [29] DONG L, YANG W Q, CHEN L, *et al.* Journal of Advanced Ceramics [J], 2024, 13(7): 976–986.
- [30] ARAI Y, AOKI Y, KAGAWA Y. Scripta Materialia [J], 2017, 139: 58–62.
- [31] BOTERO C A, JIMENEZ-PIQUE E, MARTIN R, *et al.* Surface & Coatings Technology [J], 2014, 239: 49–57.
- [32] BOBZIN K, ZHAO L, HEINEMANN H, *et al.* Surface & Coatings Technology [J], 2023, 472: 129965.
- [33] FAN X, LUO Z, MAO W, *et al.* Ceramics International [J], 2023, 49(14): 22654–22666.
- [34] GUO S Q, NISHIMURA T, KAGAWA Y, *et al.* Journal of the American Ceramic Society [J], 2008, 91(9): 2848–2855.
- [35] MELÉNDEZ-MARTÍNEZ J J, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ A, MONTEVERDE F, *et al.* Journal of the European Ceramic Society [J], 2002, 22(14/15): 2543–2549.
- [36] MIZUGUCHI T, GUO S, KAGAWA Y. Ceramics International [J], 2010, 36(3): 943–946.
- [37] CASELLAS D, CARO J, MOLAS S, *et al.* Acta Materialia [J], 2007, 55(13): 4277–4286.
- [38] NIIHARA K, MORENA R, HASSELMAN D P H. Journal of Materials Science Letters [J], 1982, 1(1): 13–16.
- [39] 蒋丹宇, 陈常祝. 现代技术陶瓷 [J], 2022, 43(Z1): 353–367.  
JIANG D Y, CHEN C Z. Advanced Ceramics [J], 2022, 43(Z1): 353–367.
- [40] GONG J, DENG B, JIANG D. Journal of Non-Crystalline Solids [J], 2020, 544: 120067.
- [41] RUFFA A R. Journal of Materials Science [J], 1980, 15(9): 2258–2267.
- [42] FLAMANT Q, GURAK M, CLARKE D R. Journal of the European Ceramic Society [J], 2018, 38(11): 3925–3931.
- [43] NOGUEIRA G, GERVAIS T, PERES V, *et al.* Powder Metallurgy [J], 2023, 66(3): 208–215.
- [44] GUICCIARDI S, MELANDRI C, MONTEVERDE F T. Journal of the European Ceramic Society [J], 2010, 30(4): 1027–1034.
- [45] NAVAMATHAVAN R, MOON Y T, KIM G S, *et al.* Materials Chemistry and Physics [J], 2006, 99(2/3): 410–413.
- [46] ZHAO M, REN X, YANG J, *et al.* Ceramics International [J], 2016, 42(1): 501–508.
- [47] WEN S, CHEN Z, TIAN Z, *et al.* Materials Today Physics [J], 2025, 50: 101622.
- [48] CHEN L, HU M, WANG J, *et al.* Acta Materialia [J], 2024, 270: 119857.
- [49] CHEN L, WU P, SONG P, *et al.* Journal of the American Ceramic Society [J], 2018, 101(10): 4503–4508.
- [50] 龚江宏, 刘明. 中国科学: 物理学、力学、天文学 [J], 2023, 53(1): 87–94.  
GONG J H, LIU M. SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica [J], 2023, 53(1): 87–94.
- [51] ZHANG Z, YANG Z, QIAN W, *et al.* Materials & Design [J], 2022, 224: 111316.
- [52] CHEN L, HU M, ZHENG X, *et al.* Acta Materialia [J], 2023, 251: 118870.
- [53] 汪俊, 种晓宇, 冯晶, 等. 硅酸盐学报 [J], 2022, 50(6): 1481–1488.  
WANG J, CHONG X Y, FENG J, *et al.* Journal of the American Ceramic Society [J], 2022, 50(6): 1481–1488.
- [54] ZHOU F F, XU L P, DENG C M, *et al.* Applied Surface Science [J], 2020, 505: 144585.
- [55] JIANG X, CHEN L, ZHANG D, *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society [J], 2025, 108(2): 20188.
- [56] WU P, ZHOU Y, WU F, *et al.* Journal of the American Ceramic Society [J], 2019, 102(12): 7656–7664.
- [57] QU C, CHEN L, SU T, *et al.* Journal of the American Ceramic Society [J], 2023, 106(4): 2476–2490.