

文章编号: 1000-324X(2008)03-0567-06

稀土 Dy 和 Ce 共掺杂 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 新型热障涂层用陶瓷材料

周宏明^{1,2}, 易丹青¹, 钟 华¹

(中南大学 1. 材料科学与工程学院, 2. 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 用化学沉淀法制备了稀土 Dy 和 Ce 共掺杂 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 新型热障涂层用陶瓷粉末 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ (LDCZ). 通过 X 射线衍射、扫描电镜、高温膨胀仪、DSC 和激光热导仪对粉末相结构、不同煅烧温度下的相组成、微观结构、高温相稳定性、热膨胀系数和导热系数进行了分析. 结果表明, 稀土共掺杂的 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 保持了烧绿石结构, 120°C 时粉末为无定形的混合氧化物, 900°C 时转化为复合氧化物, 1200°C 时转变为单一的烧绿石相; 高温下 LDCZ 无明显相变; 添加 Dy 和 Ce 不仅可提高锆酸钪的热膨胀系数, 使其高于 8YSZ 的热膨胀系数, 并可使其导热系数较 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 降低 25% 以上, 达到 1.28~1.07W/m·K.

关 键 词: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; 热物性能; 热障涂层; 稀土共掺杂; 化学沉淀法

中图分类号: TB323 **文献标识码:** A

Dy and Ce Co-doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic Powder used for Thermal Barrier Coating

ZHOU Hong-Ming^{1,2}, YI Dan-Qing¹, ZHONG Hua¹

(1. School of Materials Science Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Changsha 410083, China)

Abstract: Dy and Ce co-doped lanthanum zirconate composite ($\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$, LDCZ) ceramic powders were prepared by the chemical precipitation method. XRD, SEM, differential Scanning Calorimetry (DSC) and TG, were used to analyze the crystallographic phase, microstructure and the phase stability of LDCZ. High-temperature dilatometer, DSC and laser thermal diffusivity methods were used to analyze its thermal expansion coefficient (TEC), specific heat and thermal diffusivity. The results show that the compositions of all prepared ceramic powders are in the range of the synthesis of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with pyrochlore structure, the ceramic powders are amorphous mixed oxide at 120°C, the amorphous mixed oxide is converted to composite oxide when temperature is increased to 900°C, and the composite oxide is converted to single $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with pyrochlore structure at 1200°C. The LDCZ powders keep the pyrochlore structure and there is no phase transformations for LDCZ at high temperatures (~1300°C). The thermophysical results indicate that the thermal expansion coefficient of the LDCZ ceramic is slightly higher than that of conventional Y_2O_3 -8wt% ZrO_2 (8YSZ) and the thermal conductivity of the ceramic is 1.28–1.07W/m·K, it is 25% lower than that of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, which indicates that LDCZ may be an excellent material for preparing thermal barrier coatings.

Key words: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; thermophysical properties; thermal barrier coating; rare-earth co-doped; chemical precipitation method

收稿日期: 2007-07-13, 收到修改稿日期: 2007-09-07

基金项目: 中南大学博士后基金 (76132017)

作者简介: 周宏明 (1974-), 男, 博士, 副教授. E-mail: ipezhm@yahoo.com.cn

1 引言

近年来,随着航空燃气轮机向高流量比、高推重比、高进口温度方向发展,燃烧室中的燃气温度已接近 1700°C,因此涡轮叶片的合金材料上需喷涂热障涂层以承受 1600°C 以上的温度^[1,2].目前,广泛应用的陶瓷隔热表层材料 6wt%~8wt% 氧化钇部分稳定的氧化锆 (8YSZ)^[3,4] 是长期使用在 1200°C 以下,温度过高会导致 8YSZ 发生相变,金属粘结层容易被氧化,导致涂层脱落失效,已难以满足涡轮进口温度进一步升高的需要.

目前,针对新的热障涂层陶瓷材料的开发主要集中于稀土锆酸盐^[5,6]. Vassen 等^[7] 合成了 SrZrO₃、BaZrO₃ 和 La₂Zr₂O₇ 三种陶瓷粉体,发现在 1200°C 下,La₂Zr₂O₇ (简称 LZ) 表现出优异的热稳定性和抗热震性能,是一种极有发展前景的下一代热障涂层陶瓷材料.

La₂Zr₂O₇ 用作热障涂层陶瓷材料的研究已有较多文献报道, Subramanian 等^[8] 认为在 La₂Zr₂O₇ 烧绿石结构中,由 ZrO₆ 八面体构成大的网状结构, La³⁺ 填充在由六个 ZrO₆ 构成的八面体孔隙中. 在满足电中性的条件下, La³⁺ 和 Zr⁴⁺ 可以被具有相近离子半径的其它离子替代. 美国 NASA 实验室的 Narottam 等^[9] 采用溶胶-凝胶法制备了稀土 Yb 和 Gd 固溶掺杂的 La_{1.7}Yb_{0.3}Zr₂O₇ 和 La_{1.7}Gd_{0.15}Yb_{0.15}Zr₂O₇ 热障涂层陶瓷材料,其导热系数较 La₂Zr₂O₇ 降低了 30% 以上. La₂Zr₂O₇ 作为热障涂层陶瓷材料应用的主要不足之处是其热膨胀系数较低^[10] ($9.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). 由于 CeO₂ 具有较大的热膨胀系数 ($13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), 并且 Ce⁴⁺ 和 Zr⁴⁺ 具有相近的离子半径,周宏明等^[11,12] 采用化学沉淀法制备了 CeO₂ 掺杂的 La₂Zr₂O₇ 热障涂层陶瓷材料,结果表明 CeO₂ 掺杂提高了 La₂Zr₂O₇ 的热膨胀系数,高于 8YSZ 的热膨胀系数,但对其导热系数的影响不大. 为进一步降低 La₂Zr₂O₇ 的导热系数,并提高其热膨胀系数,本工作拟通过稀土 Dy 和 Ce 对 La₂Zr₂O₇ 进行共掺杂,以提高其热膨胀系数的同时,进一步降低其导热系数.

2 实验

2.1 实验设备与原料

采用抽滤泵、真空干燥箱、高温氧化炉、行星式球磨机和电动搅拌机. 原料为 Ce(NO₃)₂·6H₂O (分析

纯), La₂O₃ (99.9%), Dy₂O₃ (99.9%), ZrOCl₂·8H₂O (分析纯), 盐酸 (1.19), 氨水 (0.91), 无水乙醇 (分析纯), 去离子水.

2.2 实验步骤

将 La₂O₃ 和 Dy₂O₃ 分别溶于浓盐酸中, Ce(NO₃)₂·6H₂O 和 ZrOCl₂·8H₂O 溶于温水中, 按组成配比将四份溶液倒入同一烧杯中, 充分搅拌使其混合均匀. 将混合液缓慢注入盛有氨水 (1:1) 的烧杯中, 同时不断剧烈搅拌, 立即生成沉淀. 为使镧、铈、铈、锆的氢氧化物沉淀完全, 在整个过程中控制体系的 pH 值在 10.0 以上^[13]. 用水和无水乙醇将沉淀洗涤至 pH 值为 7 左右, 过滤后, 在 120°C 下真空干燥 12h 脱去结合水, 然后装入刚玉坩埚中缓慢升温至 1200°C 煅烧 5h, 得到 LDCZ 陶瓷粉末. 然后把制得的 LDCZ 陶瓷粉末在玛瑙罐中经机械球磨 24h 后, 在 40MPa 下冷压成型, 放入高温氧化炉中于 1650°C 烧结 10h, 随炉冷却后, 得到致密化的陶瓷块体, 取出用于热物性能分析.

2.3 分析方法

采用 SIEMENS D-5000 型 X 射线全自动衍射仪对产物作相结构分析, 分析条件为 CuK α 辐射, 工作电压 40kV, 工作电流 250mA, 扫描范围 20~75°, 扫描速度为 5°/min. 用 DSC 差式扫描量热计 (Model NETZSCH DSC204, Germany) 测定 La_{1.7}Dy_{0.3}(Zr_{0.8}CeZr_{0.2})₂O₇ 陶瓷粉末的 TG 和 DTA 曲线, 结合 XRD 分析研究其高温相稳定性, 采用氧化铝坩埚, 升温速率 10°C/min, 温度范围为室温 ~1300°C. 采用排水法测定 La_{1.7}Dy_{0.3}(Zr_{0.8}CeZr_{0.2})₂O₇ 的密度和致密度, 并采用扫描电镜分析其微观结构. 通过高温膨胀仪 (Model NETZSCH DIL 402EP, Germany) 测定 La_{1.7}Dy_{0.3}(Zr_{0.8}CeZr_{0.2})₂O₇ 的线性膨胀系数, 温度范围为 100~1000°C, 升温速率为 10°C/min, 空气气氛, 样品尺寸为 5mm×5mm×15mm. 采用 DSC 差式扫描量热计测定比热, 温度范围为 30~1000°C, 升温速率为 5°C/min, 空气气氛, 样品尺寸为 $\phi 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的圆形薄片. 采用激光脉冲法 (Model NETZSCH LFA 427, Germany) 测定 La_{1.7}Dy_{0.3}(Zr_{0.8}CeZr_{0.2})₂O₇ 的热扩散系数 λ , 温度范围为 30~1000°C, 样品尺寸为 $\phi 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的圆形薄片. 在测试之前, 对样品的两端面进行喷金处理. 热导率 k 可通过以下公式计算得出:

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

式 (1) 中的 ρ 为样品的密度.

3 结果和讨论

3.1 陶瓷粉末的制备

通过 X 射线衍射对制备的陶瓷粉末 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的物相结构进行分析, 结果如图 1 所示, 图中 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的衍射数据来源于文献 [15].

文献 [8] 报道, 在 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石结构中, 由 ZrO_6 八面体构成大的网状结构, La^{3+} 填充在由六个 ZrO_6 构成的八面体孔隙中. 在满足电中性的条件下, La^{3+} 和 Zr^{4+} 可以被具有相近离子半径的其它离子替代. 由图 1 可见, 采用化学沉淀法在 1200°C 煅烧 5h 后得到的 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末 XRD 图谱中未发现 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Dy_2O_3 、 CeO_2 的衍射峰, 粉末的衍射峰与 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的衍射峰一致, 只是衍射峰的强度略有差别, 说明制备的 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末具有烧绿石相结构, 掺杂的 Dy 和 Ce 已经完全被固溶到 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的晶格中.

3.2 热处理温度对 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 粉末物相组成的影响

通过 X 射线衍射考察了不同热处理温度对 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末物相组成的影响, 结果如图 2 所示. 图 2 表明, 在 120°C 下真空干燥后得到的微粉为 La、Dy、Zr 和 Ce 的氢氧化物. 热处理后, 氢氧化物分解, 生成无定形的氧化物混合物, 从 XRD 图谱中可以发现, 直到温度升高到 600°C 时, 微粉仍然保持无定型态; 温度升高至 900°C 时, 得到 La、Dy、Zr 和 Ce 的复合氧化物; 随着热处理温度的升高, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ce}$

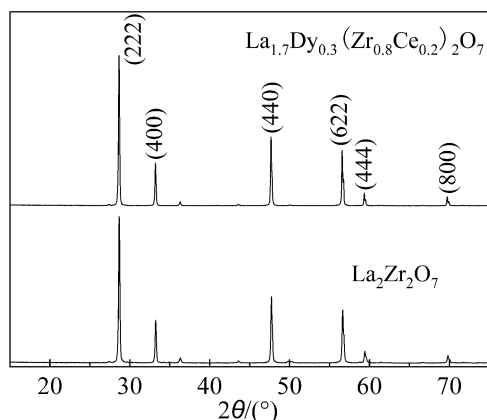


图 1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ ceramic powders

$\text{Zr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的晶相逐渐形成, 经 1200°C 以上热处理后的陶瓷微粉的 XRD 图谱具有尖锐的特征峰, 形成了单一烧绿石结构的 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$. 从图 2 还可看出, 随着热处理温度升高使粉末结晶长大, 结晶更完整, 密实度提高, 导致衍射峰宽度随温度升高而减小, 衍射峰的强度增大.

3.3 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末相结构的稳定性

通过 DTA 和 TG 考察了在 1200°C 热处理 5h 得到的 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末在室温 ~ 1300°C 下相结构的稳定性, 结果见图 3. 从图 3 可以看出, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的 DTA 曲线无放热或吸热峰出现. 文献 [13] 的研究表明, YSZ(Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2) 在 1214°C 处出现了一个较尖锐的吸热峰, 对应为亚稳相 t' 向四方相 t 和立方相 c 的转变. 结果表明, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶

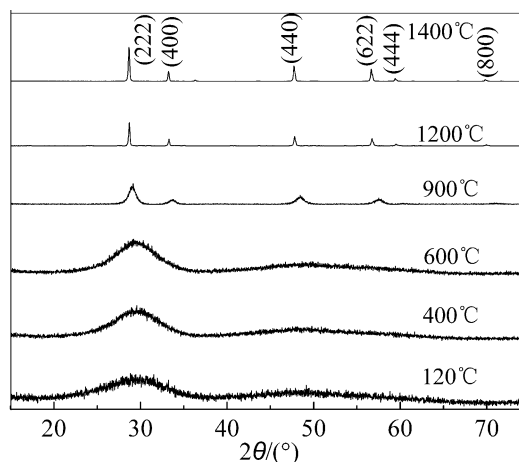


图 2 不同热处理温度下 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ ceramic powders heat-treated at different temperatures

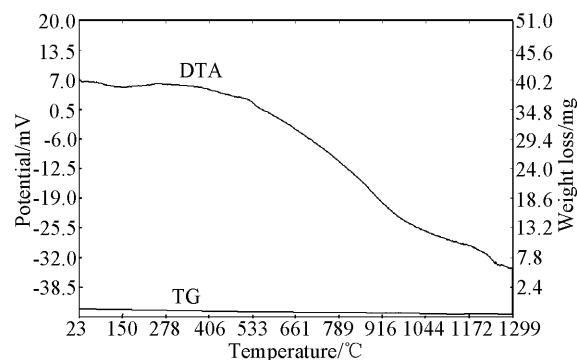


图 3 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末的 TG 和 DTA 曲线

Fig. 3 TG and DTA analysis of $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ ceramic powder

瓷粉末在室温 $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 均能保持单一的烧绿石结构, 表明其高温相稳定性要好于目前热障涂层广泛应用的 YSZ.

3.4 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷块体的致密度

将上述制得的 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末进行机械球磨, 磨球为氧化锆球, 球磨时间 24h, 介质为无水乙醇. 球磨处理后的陶瓷粉末在 120°C 真空干燥 10h 后, 在 40MPa 压力下冷压成型, 然后置于高温氧化炉中 1650°C 烧结 10h, 得到致密化的样品, 用作下步热膨胀系数和导热系数的分析. SEM 分析 (见图 4) 表明, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷块体结构致密. 通过排水法测定了陶瓷块体的相对密度为 95.1%, 密度为 $6.13\text{g}/\text{cm}^3$.

3.5 热膨胀系数

用高温膨胀仪测定了 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷块体的线性膨胀系数, 结果如图 5 所示, 图中 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 8YSZ (8 wt% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) 的线性膨胀系数来源于文献 [11].

由图 5 可以看出, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷块体的热膨胀系数随温度的升高而增大. 固体材料的热膨胀系数随温度升高而增大的本质是: 点阵结构中的质点间平均距离随温度升高而增大. 固体材料受热以后晶体振动加强, 因而引起体积增大, 在高温下, 晶格振动的激化就会使热膨胀系数增大; 与 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数相比较, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数得到明显提高, 表明热膨胀系数大的 CeO_2 掺杂提高了 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数; 从图 5 还可看出, 当温度在 300°C 以上时, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数明显高于目前热障涂层中应用最广泛的 8YSZ 陶瓷的热膨胀系数, 有利于减少热障涂层中由于陶瓷层和金属基体的热膨胀系数不匹配而产生的残余应力.

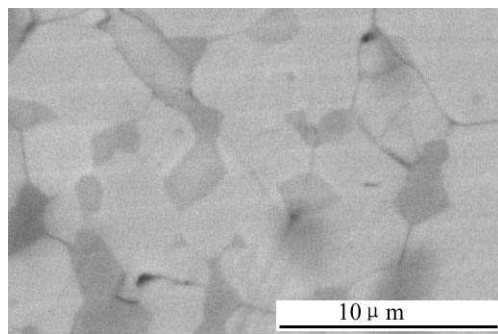


图 4 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷的 SEM 照片
Fig. 4 SEM image of $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ ceramic

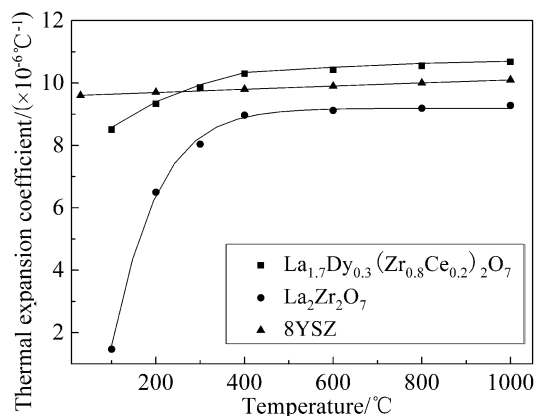


图 5 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 和 8YSZ 的线性膨胀系数

Fig. 5 Linear thermal expansion coefficients of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ and 8YSZ

3.6 导热系数

由公式 (1) 可知, 导热系数的计算需先测出材料的比热 C_p 和热扩散系数 λ . 通过 DSC 差扫描量热计测定了 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的比热, 结果见图 5. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的比热数据源自文献 [11]. 由图 6 可见, 稀土 Dy 和 Ce 共掺杂的 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的比热较 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 略有降低; 两者的比热与温度成近似的线性关系, 随温度的升高而增大, 即 $C_p \propto T$, 与温度的关系可由 (2) 和 (3) 式表示:

$$C_p(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) = 0.37421 + 1.91795 \times 10^{-4}T - 2.94527 \times 10^{-8}T^2 \quad (2)$$

$$C_p(\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7) = 0.31435 + 2.67194 \times 10^{-4}T - 6.17586 \times 10^{-8}T^2 \quad (3)$$

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的热扩散系数通过激光热导仪测定, 结果如图 7 所示. 图 7 表明, 在测试温度范围内, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的热扩散系数随温度的升高而减小, 与温度的关系可表示为 $C_p \propto T^{-1}$, 热扩散系数随温度的升高而减小的关系说明 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的热扩散是由声子的碰撞行为决定的, 这与大多数的多晶陶瓷材料类似 [14].

根据上述测定的不同温度下的比热和热扩散系数的值, 以及 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的密度, 通过公式 (1) 可计算得到 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的导热系数, 如图 8 所示. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的导热系数源自文献 [15].

由图 8 可知, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的导热系数均随温度的升高而逐渐降

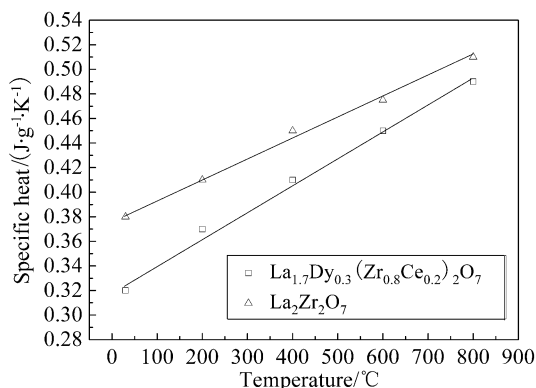


图 6 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 在不同温度下的比热

Fig. 6 Specific heat of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ at various temperatures

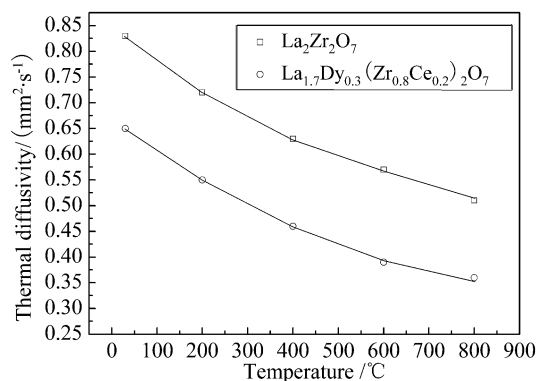


图 7 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 在不同温度下的热扩散系数

Fig. 7 Thermal diffusivities of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ at various temperatures

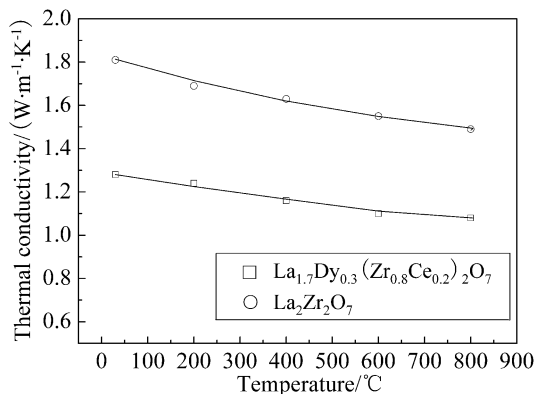


图 8 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 在不同温度下的导热系数

Fig. 8 Thermal conductivities of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ at various temperatures

低. 根据导热微观机理, 无机非金属材料晶体热传导是声子碰撞的结果, 声子导热系数可由式 (4) 表示 [15]:

$$k = \frac{1}{3} C_v \cdot \bar{v} \cdot \bar{l} \quad (4)$$

式中 C_v 为声子的比定容热容, \bar{v} 为声子平均速度, \bar{l} 为声子的平均自由程.

在德拜温度以上, C_v 基本上不变, 可作常数处理; \bar{v} 值与弹性模量 E 和密度 ρ 等有关, 而温度对 E 值有影响, 因此 \bar{v} 值也随温度的升降而变化, 一般可近似地把 \bar{v} 作为常数. 因此, 大多数多晶陶瓷材料中, 晶体的导热系数 k 基本上由声子平均自由程 \bar{l} 随温度升高而减小的规律所决定. 温度升高, 声子的震动能量加大, 频率加快, 碰撞几率增多, \bar{l} 减小, 导热系数 k 就减小, 这是绝大多数无机非金属材料在较高温度下导热系数随温度升高而下降的主要原因.

具有低的导热系数是用作热障涂层陶瓷材料的关键指标之一, 由图 8 还可看出, 稀土 Dy 和 Ce 共掺杂的 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 较 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的导热系数显著降低. 在实验温度范围内, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的导热系数为 1.28~1.07 W/m·K, 较 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 降低了 25% 以上. 这主要是由于稀土 Dy 和 Ce 共掺杂增加了 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体中的缺陷 (氧空位), 导致由于氧空位引起的声子散射增强 [6], 从而使得 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 具有比 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 更低的导热系数.

除了由于氧空位增多导致声子的散射增强外, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 具有比 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 更低导热系数的另一个因素是由于置换阳离子导致的声子散射. 声子的平均自由程 \bar{l} 反比于固溶原子的原子量与主原子 (Zr) 的原子量 (91) 的差的平方 [15,16]. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的固溶原子 La 的原子量为 138.9, 而 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 中的掺杂固溶原子 Dy 和 Ce 的原子量分别为 162.5 和 140.1, 显然 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 中的声子平均自由程小于 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中声子的平均自由程, 声子的散射增强, 导致 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的导热系数小于 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的导热系数.

4 结论

1. 化学沉淀法制备了 $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 陶瓷粉末, 120°C 时粉末为无定形的混合氢氧化物, 900°C 时转化为复合氧化物, 1200°C 时转变为单一的锆酸铈烧绿石相, 掺杂的 Dy 和 Ce 被完全固溶到 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的晶格中.

2. $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 粉末在室温 ~ 1300°C 范围内均能保持单一的烧绿石结构, 热稳

定性良好.

3. CeO_2 掺杂可显著提高 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数; 温度在 300°C 以上时, $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数明显高于 8YSZ 陶瓷的热膨胀系数.

4. $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}(\text{Zr}_{0.8}\text{CeZr}_{0.2})_2\text{O}_7$ 的导热系数为 $1.28\sim 1.07\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$, 较 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 降低 25% 以上.

参考文献

- [1] Schulz U, Leyens C, Fritscher K, *et al.* *Aerospace Science and Technology*, 2003, **7** (1): 73–80.
- [2] 周宏明, 易丹青, 余志明. 材料导报, 2006, **20** (3): 4–8.
- [3] 周宏明, 易丹青, 周楠. 材料导报, 2007, **21** (1): 1–3.
- [4] Chwa S O, Ohmori A. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **153** (2–3): 304–312.
- [5] Clarke D R, Phillpot S R. *Materials Today*, 2005, **8** (6): 22–29.
- [6] Wu J, Wei X Z, Padture N P, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85** (12): 3031–3036.
- [7] Vassen R, Cao X Q, Tietz F, *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83** (8): 2023–2028.
- [8] Subramanian A, Aravamudan G, Subba Rao G V. *Prog. Solid State Chem.*, 1983, **15**: 55–58.
- [9] Narottam P Bansal, Zhu Dongming. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **459** (1–2): 192–195.
- [10] Cao X Q, Vassen R, Stoeber D. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24** (1): 1–10.
- [11] Zhou Hongming, Yi Danqing, Yu Zhiming, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **438**: 217–221.
- [12] 周宏明, 易丹青, 肖来荣. 中国有色金属学报, 2007, **17** (2): 265–269.
- [13] 刘喜华, 毛红, 宋波. 北京科技大学学报, 2004, **26** (4): 404–406.
- [14] 吴清仁, 文璧璇. 华南理工大学学报(自然科学版), 1996, **24** (3): 11–15.
- [15] Xu Qiang, Pan Wei, Wang Jingdong, *et al.* *Materials Letters*, 2005, **59** (22): 2804–2807.
- [16] 奚同庚. 无机材料热物性学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.