

引文格式: 谢敏, 崔越, 张凯, 等. Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺杂 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷导热性能研究[J]. 航空制造技术, 2023, 66(1/2): 61–66.

XIE Min, CUI Yue, ZHANG Kai, et al. Analysis of thermal conductivity behavior of Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(1/2): 61–66.

Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺杂 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷导热性能研究*

谢敏, 崔越, 张凯, 王志刚, 宋希文, 安胜利

(内蒙古科技大学, 包头 014010)

[摘要] 为探究在 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中 A 位掺杂 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 对其导热性能的影响, 采用固相合成法制备 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0.05, 0.1$; $y=0, 0.1$) 陶瓷材料, 并对其物相结构及热物理性能测试。研究发现, 改性后的 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料为立方烧绿石结构。由于质量差和半径差的变化, 声子散射增强, 平均自由程减小, 热导率降低, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下, $(\text{Sm}_{0.85}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热导率为 $1.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的共掺杂可有效降低陶瓷材料的热扩散系数及热导率 ($\text{RT}\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$), 可作为热障涂层候选材料。

关键词: 热障涂层; $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; 稀土掺杂改性; 导热性能; 声子散射; 固相合成法

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2023.01/02.061



谢敏

副教授, 博士, 研究方向为热障涂层材料。

近年来, 热障涂层作为一种新型的陶瓷涂层在飞行动力、电力生产装置以及大型水面舰艇等高性能

燃气轮机热端部件上均得到了广泛应用^[1-2]。传统的 YSZ (Yttria-stabilized zirconia) 是应用较早的一种涂层材料, 但当服役工作温度高于 1473 K 时, 质量分数为 $6\%\sim 8\%$ Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 易发生烧结、腐蚀、体积膨胀, 导致涂层开裂并失效。随着高温热端部件的高效率、高可靠性要求不断提高, 热障涂层材料及其制备成了高温防护的关键技术之一。

稀土锆酸盐 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 是近年来研究的热点方向, 与传统的 YSZ 相比熔点更高、热导率更低、相稳定性更好, 作为最有可能取代 YSZ 的涂层陶瓷材料而受到了广泛关注^[3-7]。与众多稀土锆酸盐 $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料相比, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热导率较低, 热膨胀系数较高, 具有良好的高温相稳定性, 而且其热膨胀系数比相应的稀土锆酸盐大得多^[8-11]。

谢敏等^[12] 在 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中加入了离子半径较小的 Er^{3+} , 当 $x=0.1\sim 0.3$ 时, $(\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0\sim 0.4$) 陶

瓷材料为烧绿石结构, 随着 Er^{3+} 含量增多, 烧绿石结构的特征峰逐渐减弱, $x=0.4$ 时烧绿石结构特征峰消失, 晶体结构逐渐向萤石结构过渡, 与 Subramanian 等^[13] 的结论相一致。王春杰等^[14] 采用水热合成方法制备了 $\text{Sm}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 纳米陶瓷材料, 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下经热处理后发现高温结构稳定性良好。于建华^[15] 利用等离子喷涂技术制备了 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层材料并进行热导率测试, 发现其热处理前后热导率均低于 YSZ 涂层。姜涛等^[16] 利用高温固相法制备 Ti 掺杂 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料, 进行热导率测试 ($\text{RT}\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$), 在测试温度区间呈降低趋势, 当温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 陶瓷材料的导热性能增加。Wang 等^[17] 用固相合成法制备了 $(\text{Gb}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料, 发现 Yb 的掺入可以降低材料的热导率, 比 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热导率降低约 $1/4$, 但掺入过多的 Yb 会引起晶体结构的转变。谢敏等^[18] 利用固相合成法得到 $\text{Nd}_{2-x}\text{Er}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶

* 基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目 (NJZZ23055); 内蒙古自治区高等学校青年科技人才发展项目 (NJYT23008)。

瓷材料,发现其中 Er^{3+} 的掺入可以降低陶瓷材料的热容、热扩散系数以及热导率,并有效提高了抗烧性,但当 Er^{3+} 含量过高容易引起晶体结构从立方烧绿石结构向缺陷型萤石结构转变。张永和等^[19] 掺杂 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 制备了 $(\text{La}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Er}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料,发现 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 的共同掺杂可以显著降低材料的热导率。李嘉等^[20] 利用 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 稀土氧化物通过化学共沉淀法制备 GYYZO 材料,研究表明多元稀土氧化物掺杂改性氧化锆材料具有良好的高温相稳定性以及热物理性能,可以作为高性能热障涂层的替代材料。

根据上述研究可知,稀土元素的掺杂可进一步提高热膨胀系数,从而改善材料的热物理性能^[21-22]。其中, Er_2O_3 以及 Yb_2O_3 在改善 ZrO_2 陶瓷材料的热物理性能上表现出一定的优越性。基于此,本文拟选用在 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中 A 位掺杂 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 制备 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料,分析 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 含量对 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 结构及导热性能产生的影响,探讨其作为新型热障涂层材料的可能性。

1 试验方法

1.1 材料制备

采用高温固相烧结法制备出 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (摩尔分数(%) $x=0.05, 0.1; y=0, 0.1$) 陶瓷材料。将 ZrO_2 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 粉末(纯度 >99.99%, 中国北方稀土)置于电阻炉中, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 12 h, 去除粉末原料中的水分; 将干燥后的粉末原料按比例倒入球磨罐中, 以无水乙醇为介质, 480 r/min 下球磨 24 h; 球磨后的料浆倒入烘箱中, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h。得到的粉料在研钵中进行初步研磨, 后置于电阻箱内, $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧保温 6 h。将煅烧后的混合粉料捣碎后再次置于球磨罐中以无水乙醇为介质二次球磨, 480 r/min 下球磨 24 h, 然后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干

燥 24 h, 干燥后的粉料进一步研磨过筛。在 20 MPa 下将粉体进行预成形, 再经 200 MPa 冷等静压, 最后将压制成形的样品放入电阻炉中烧结, 烧结温度为 $1600\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间 6 h, 得到最终的陶瓷材料。

1.2 样品表征及性能测试

利用 X 射线衍射仪(BRUKER D8 ADVANCE, 德国)测试 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0.05, 0.1; y=0, 0.1$) 陶瓷材料的物相结构, 扫描速度为 $0.02^\circ/\text{min}$, 衍射角度范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。通过 Neumann-Kopp 定律得到陶瓷材料的热容 C_p , 根据阿基米德原理测定陶瓷样品的体积密度, 对 XRD 中得到的晶胞参数进行计算得到陶瓷材料的质点质量, 进而得到理论密度。利用德国 Netzsch LFA457 型激光导热仪测定热扩散系数 k , 测试温度范围为 $\text{RT}\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, 每隔 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 取 1 个测试点, 每个温度点测试 3 次取平均值。通过公式热导率 $\lambda=C_p\cdot k\cdot\rho$ 计算得到热导率数值。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1 为 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 6 h 后的 XRD 衍射图谱, 可知, XRD 图谱中出现的衍射峰与标准立方烧绿石结构特征峰相一致, 证明 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 已经固溶进 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶格之中, 形成了具有单

立方烧绿石结构的固溶体。随着 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 部分取代 Sm^{3+} 后, 衍射峰略向大角度方向偏移, 这是因为离子半径较小的 Yb^{3+} (0.0985 nm) 和 Er^{3+} (0.1004 nm) 固溶进 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶格之中, 使得 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的晶胞参数较 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相比有所减小, 这一结论与表 1 中晶胞参数 a 减小相一致。同时发现当 Yb^{3+} 含量相同时, Er^{3+} 含量增加, 晶胞参数减小, 原因是 Er^{3+} 离子半径比 Yb^{3+} 离子半径大, 在 A 位双掺杂中, 当 Yb^{3+} 离子的含量相同或者相差不大时, 晶胞参数主要受到 Er^{3+} 离子的掺杂含量影响。

根据布拉格方程可知, 晶面间距减小导致衍射角度增加, 进一步证明 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 确实固溶进 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶格之中。在常压条件下, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型陶瓷材料的晶体结构受 A、B 位阳离子半径比值影响。比值在 $1.46\sim 1.78$ 之间形成烧绿石结构^[16]。在 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中掺杂 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 , 其离子半径比可根据式(1)求出。

$$\frac{r(\text{A}^{3+})}{r(\text{B}^{4+})} = \frac{[(1-x-y)\cdot r(\text{Sm}^{3+}) + x\cdot r(\text{Yb}^{3+}) + y\cdot r(\text{Er}^{3+})]}{[r(\text{Zr}^{4+})]} \quad (1)$$

式中, x 、 y 分别为掺杂的摩尔分数; $r(\text{Sm}^{3+})$ 、 $r(\text{Yb}^{3+})$ 和 $r(\text{Er}^{3+})$ 为 8 配位离子半径, 分别是 0.1079 nm 、 0.0985 nm 和 0.1004 nm ; $r(\text{Zr}^{4+})$ 为 6

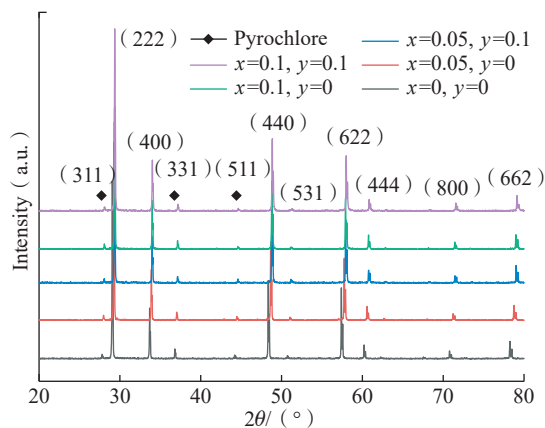


图 1 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系陶瓷材料的 XRD 衍射图谱
Fig.1 XRD diffraction patterns of ceramic materials of $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ system

配位离子半径,为 0.072 nm。 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料的晶胞参数及离子半径之比结果如表 1 所示,可知,当稀土氧化物 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 掺杂量增多, $r(\text{A}^{3+})/r(\text{B}^{4+})$ 比值变小,比值均处于 1.46~1.78 之间,材料应为烧绿石结构,该结果与 XRD 衍射图谱分析结果一致。

由表 1 可知,理论密度逐渐增大,这是因为离子半径较小的 Yb^{3+} (0.0985 nm) 和 Er^{3+} (0.1004 nm) 取代离子半径较大的 Sm^{3+} (0.1079 nm),而 Yb 和 Er 的相对原子质量(分别为 173.05 和 167.26)比 Sm 的相对原子质量(150.36)大,随着掺入量增加,理论密度增大。

2.2 EDS 能谱分析

为观察 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0.05, 0.1; y=0, 0.1$) 体系陶瓷材料中稀土元素的分布情况,对陶瓷材料表面进行 EDS 能谱分析,以 $x=0.1, y=0.1, (\text{Sm}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料为例,如图 2 所示,可以看出,Sm 元素、Er 元素、Yb 元素分布均匀,并未出现某一元素偏析,形成了良好的固溶体材料。

2.3 热容

图 3 为 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料的热容随温度的变化关系,可见,RT~1000 °C 下热容值与温度呈线性增长的关系;随着稀土氧化物 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 含量的增加,热容值减小,在含量最大 $x=0.1, y=0.1$ 即 $(\text{Sm}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 时热容值最小。这是因为 Er_2O_3 和 Yb_2O_3 的热容值低于 Sm_2O_3 ,引入比原组成热容值低的离子可降低热容值。当 Er^{3+} 含量相同时,随 Yb^{3+} 含量增加,陶瓷材料热容值降低。原因是 Er_2O_3 的理论热容值比 Yb_2O_3 的高,在掺杂量相同的情况下,掺杂 Yb^{3+} 离子对 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料热容值降低效果更明显。

2.4 热扩散系数及热导率

图 4 为 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶

表 1 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系陶瓷材料的相关参数
Table 1 Relevant parameters of ceramic materials of $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ system

$(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	a/nm	$r(\text{A}^{3+})/r(\text{B}^{4+})$	$\rho_t/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_{\text{测}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.0639	1.5000	6.5584	6.4352
$(\text{Sm}_{0.95}\text{Yb}_{0.05})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.0580	1.5625	6.7031	6.2039
$(\text{Sm}_{0.85}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.0552	1.5444	6.7951	6.3619
$(\text{Sm}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.0553	1.5534	6.7801	6.3384
$(\text{Sm}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1.0539	1.5347	6.8444	6.612

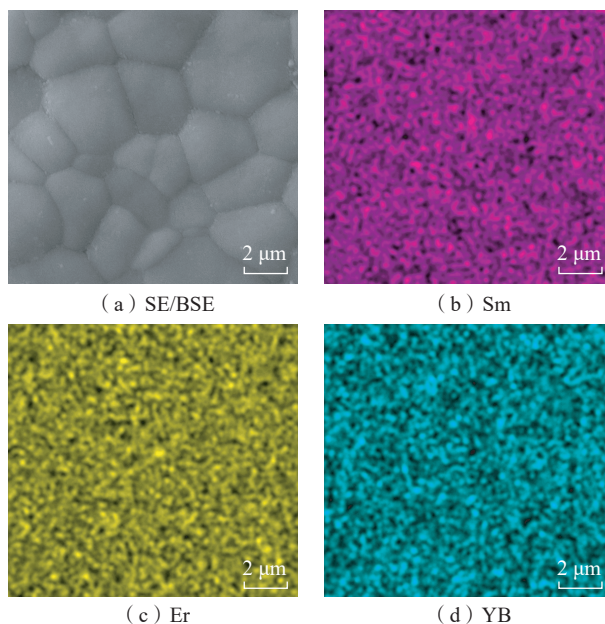


图 2 陶瓷材料 1600 °C 保温 6 h 表面 EDS 图谱

Fig.2 EDS atlas of ceramic material surface after heat preservation at 1600 °C for 6 h

瓷材料热扩散系数随温度变化曲线图。RT~600 °C,热扩散系数随温度升高而降低,当温度超过 600 °C,热扩散系数出现反弹现象。这是因为样品在较高的温度下,激光穿透而过,使其导热系数增加,一些研究者称之为“黑体辐射”现象^[23-26]。可见,在 Yb^{3+} 离子的掺入量为 0.05% 的基础上,进一步掺杂 Er^{3+} 后热扩散系数大幅度降低,说明在 Yb^{3+} 掺杂量相同的情况下,掺杂 Er^{3+} 离子对 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料热扩散系数降低效果更明显。同时表明,随着稀土元素的加入,热扩散系数降低,热传导率降低。但并不是掺杂含量越多降幅越大,当 Yb^{3+} 含量为 0.05%, Er^{3+} 含量为 0.1% 时,热扩散

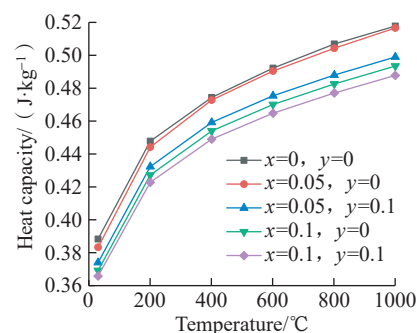


图 3 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系陶瓷材料的热容

Fig.3 Heat capacity of ceramic materials of $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ system

系数取得最小值 0.399 mm²/s。

根据公式 $\lambda = C_p \cdot k \cdot \rho$ 以及 $\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1 - \frac{4}{3}\varphi$ 计算并修正,得到的热导率如

图5所示。在热导率计算过程中要考虑误差的存在,因为热扩散系数和体积密度的测量过程中并不能做到完全准确,且依据 Neumann-Kopp 定律计算热容时也会有5%的误差^[19],以及密度测试时引入0.5%的误差,热扩散系数测试时引入1.5%的误差。由图5可知,RT~600℃,温度升高热导率降低,此时在 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料中,声子导热是主要的导热方式,能满足大部分无机非金属晶体材料的导热机制^[27];600~1000℃出现温度升高热导率同步升高的现象。目前已有的研究发现,稀土钨酸盐陶瓷材料对热辐射有一定的透光率,这一现象有可能是由于光子的热传导效应,在高温条件下光子导热增强并参与到热传导过程中,因此在高温下增大了陶瓷材料的热导率。由图5还可知,在相同温度下,提高 Yb_2O_3 和 Er_2O_3 的含量均有效降低了热导率,当稀土 Yb_2O_3 含量0.05%, Er_2O_3 含量0.1%,于600℃热导率值最小为1.3 W/(m·K),热导率与室温时相比降低了约30%。由此可见,当 Yb_2O_3 和 Er_2O_3 共同掺杂时, $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料才具有更低的热导率。这是由于 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 同时掺杂会使声子和缺陷的散射增大,使声子散射变得更强,声子平均自由程减小,陶瓷材料的导热性能下降。

固体材料的热导率为

$$\lambda = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\max}} C(\omega, T) v(\omega) l(\omega, T) d\omega \quad (2)$$

式中, ω 为声子频率; C 为热容; v 为声子速度; l 为声子平均自由程; T 为温度。在德拜温度以上,晶体材料的热导率主要取决于声子的平均自由程^[28]。无机材料有两种主要传热方式,即晶格的振动和辐射,其中晶格振动的量子化称为声子。声子散射的发生有声子与声子、点缺陷、晶界

碰撞引起的散射3个影响因素^[29]。因为晶界的大小比声子的平均自由程要大得多,所以晶界散射对热传导的影响可以忽略不计。因此声子平均自由程的主要影响因素为声子与声子、声子与点缺陷之间引起的散射。对于 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系陶瓷材料来说,其热导率变化主要由点缺陷造成,对于具有点缺陷引起散射的晶格材料而言,其声子平均自由程与质量差和半径差有关,表示为

$$\frac{1}{l} = \frac{a^3}{4\pi v^4} \omega^4 c \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 \quad (3)$$

$$\frac{1}{l} = \frac{2ca^3 \omega^4}{\pi v^4} J^2 \gamma^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \quad (4)$$

式中, a^3 为每个原子的体积; v 为横向波的传播速度; c 为每种原子的浓度; J 为常数; γ 为葛乃森常数; M 和 R 分别为主要离子的平均质量和离子半径; ΔM 和 ΔR 分别为取代和被取代离子的质量差和半径差^[30]。公式(3)和(4)表明, ΔM 和 ΔR 的变化很大程度上决定着声子平均自由程的变化。在 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系陶瓷材料中,八配位的 Sm^{3+} 质量为150.36,离子半径为0.1079 nm; Yb^{3+} 质量为173.05,离子半径为0.0985 nm; Er^{3+} 质量为167.26,离子半径为0.1004 nm。六配位的 Zr^{4+} 质量为91.224,离子半径为0.072 nm。

因此由于 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 离子掺入,质量差和半径差都有不同程度的变化,使声子的平均自由程减小,从而降低热导率。

Er_2O_3 和 Yb_2O_3 的掺杂降低了 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热导率,进一步可以解释为由于存在的质量差和半径差引起声子散射系数 Γ 的变化。声子散射系数 Γ 表示为

$$\Gamma = x(1-x) \left[\left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{\Delta \delta}{\delta} \right)^2 \right] \quad (5)$$

式中, δ 为掺杂离子半径; x 为掺杂稀土离子 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 浓度; ε 为除质量差异外其他因素对声子散射系数影响的参数,对于典型陶瓷材料来说,其值处于10~100之间^[31]。式(5)中

$$\Delta M = |M_{\text{Sm}} - M_{\text{掺杂离子}}| \quad (6)$$

$$\bar{M} = (1-x) \cdot M_{\text{Sm}} + x \cdot M_{\text{掺杂离子}} \quad (7)$$

$$\Delta \delta = \delta_{\text{Sm}} - \delta_{\text{掺杂离子}} \quad (8)$$

$$\bar{\delta} = (1-x) \cdot \delta_{\text{Sm}} + x \cdot \delta_{\text{掺杂离子}} \quad (9)$$

根据公式(6)~(9)可得出 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系陶瓷材料中声子散射系数 Γ ,计算结果如表2所示。

综上所述,声子散射主要是由于质量差异以及半径差异引起点缺陷造成的,其中半径差异对声子散射的影响较大。从表2可以看见,散射系数越大,其声子散射强度越高,易使材料的热导率下降,呈现低导热现

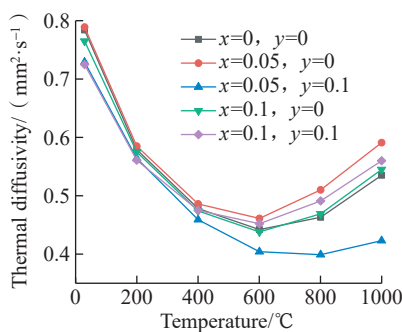


图4 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系陶瓷材料的热扩散系数随温度变化曲线

Fig.4 Thermal diffusion coefficient of $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ system ceramic materials with temperature

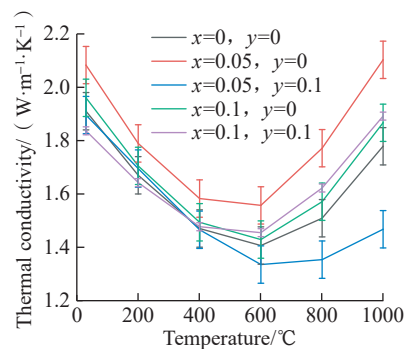


图5 $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系陶瓷材料的热导率随温度变化曲线

Fig.5 Thermal conductivity versus temperature curves of ceramic materials of $(\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ system

表2 ($\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系陶瓷材料的散射系数Table 2 Scattering coefficients of ceramic materials of ($\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ system

($\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Γ
$x=0, y=0$	—
$x=0.05, y=0$	$3.7268 \times 10^{-2} + 3.9189 \times 10^{-2} \cdot \varepsilon$
$x=0.05, y=0.1$	$5.7005 \times 10^{-2} + 6.5994 \times 10^{-2} \cdot \varepsilon$
$x=0.1, y=0$	$5.3811 \times 10^{-2} + 5.9900 \times 10^{-2} \cdot \varepsilon$
$x=0.1, y=0.1$	$4.9988 \times 10^{-2} + 6.2592 \times 10^{-2} \cdot \varepsilon$

象。 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 掺杂后使($\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料具有更高的声子散射系数,从而降低材料的热导率。当掺杂量 $x=0.05, y=0.1$ 时, ($\text{Sm}_{0.85}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.1}$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料的散射系数最大,与此对应的热导率值最小。当掺杂量 $x=0.05, y=0$ 时, ($\text{Sm}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料的散射系数最小,与此对应的热导率值最大,计算结果与热导率结果相一致。

3 结论

(1) 利用 Sm_2O_3 、 ZrO_2 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 通过固相合成法于 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 8 h 得到($\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 取代 Sm^{3+} 并固溶进晶格之中,掺杂后晶体为立方烧绿石结构,同时 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的掺杂致使晶胞参数减小,总掺杂含量越多,晶胞参数越小。

(2) Yb^{3+} 、 Er^{3+} 掺杂后使($\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料具有更高的声子散射系数,声子散射系数越大,声子散射越强,声子平均自由程减小,对应的热导率值越小。当掺杂 Er_2O_3 含量为 0.05% 、 Yb_2O_3 含量为 0.1% 时, ($\text{Sm}_{0.85}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.1}$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的声子散射系数最大,热导率取得最小值 $1.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

(3) Yb^{3+} 和 Er^{3+} 掺杂合成的($\text{Sm}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料表现

出良好的热物理性能,是一种良好的热障涂层候选材料。

参考文献

[1] 杨宏波,王源升,王轩,等. 燃气轮机在海洋环境下的热腐蚀与防护技术研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(1): 163-172.

YANG Hongbo, WANG Yuansheng, WANG Xuan, et al. Research progress of hot corrosion and protection technology of gas turbine under marine environment[J]. Surface Technology, 2020, 49(1): 163-172.

[2] 孙海鸥,王萌,王忠义,等. 轴流压气机气固两相流及磨损特性数值模拟[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2018, 39(2): 310-316.

SUN Haiou, WANG Meng, WANG Zhongyi, et al. Numerical research on two-phase flow and erosion characteristic of axial compressor[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2018, 39(2): 310-316.

[3] 张红松,杨树森,温倩. $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 型稀土锆酸盐热障涂层研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 135-141.

ZHANG Hongsong, YANG Shusen, WEN Qian. Research progress of $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -type rare-earth zirconate thermal barrier coatings[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 135-141.

[4] 柳彦博,马壮,王全胜. 等离子喷涂制备钪酸钇热障涂层及其性能的研究[J]. 材料工程, 2010 (S2): 180-184.

LIU Yanbo, MA Zhuang, WANG Quansheng. Properties of $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings[J]. Materials Engineering, 2010 (S2): 180-184.

[5] XU Q, PAN W, WANG J D. Preparation and thermophysical properties of $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings[J]. Materials Letters, 2005(59): 2804.

[6] ZHAO M, PAN W, WAN C L, et al. Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: A review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(1): 1-13.

[7] QU Z X, WAN C L, PAN W. Thermophysical properties of rare-earth stannates: Effect of pyrochlore structure[J]. Acta Materialia, 2012, 60(6-7): 2939-2949.

[8] ZHAO H B, LEVI C G, WADLEY H N G. Vapor deposited samarium zirconate thermal barrier coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(20-21): 3157-3167.

[9] 谢敏,刘洋,李瑞一,等. $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

基热障涂层材料研究现状[J]. 航空制造技术, 2022, 65(3): 51-63, 70.

XIE Min, LIU Yang, LI Ruiyi, et al. Research status of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coatings[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(3): 51-63, 70.

[10] 孙现凯,陈玉峰,王广海,等. 大气等离子喷涂 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层的隔热性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(S1): 735-739.

SUN Xiankai, CHEN Yufeng, WANG Guanghai, et al. Mode preparation and thermal isolation effect of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics for thermal barrier coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(S1): 735-739.

[11] 吴树琴. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 改性 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层的制备及高温稳定性研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2020.

WU Shuqin. Preparation and high-temperature stability of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ modified $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ thermal barrier coating[D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2020.

[12] 谢敏. Er_2O_3 掺杂新型热障涂层材料结构及性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.

XIE Min. Structure and properties of Er_2O_3 doped new thermal barrier coating materials[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.

[13] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, SUBBA RAO G V. Oxide pyrochlores: A review[J]. Progress in Solid State Chemistry, 1983, 15(2): 55-143.

[14] 王春杰,张爱华,王月. $\text{Sm}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ 纳米热障涂层材料的制备及其热物性能研究[J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2018, 39(2): 153-159.

WANG Chunjie, ZHANG Aihua, WANG Yue. The synthesis and thermophysical performance of $\text{Sm}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ nano-sized thermal barrier coatings[J]. Journal of Bohai University(Natural Science Edition), 2018, 39(2): 153-159.

[15] 于建华. 等离子喷涂钪酸钇热障涂层的微观结构和热物理性能[C]// 第十一届国际热喷涂研讨会暨第十二届全国热喷涂年会. 厦门, 2008.

YU Jianhua. Microstructure and thermophysical properties of plasma sprayed samarium zirconate thermal barrier coatings[C]//The 11th International Thermal Spraying Seminar and the 12th National Annual Thermal Spraying Conference. Xiamen, 2008.

[16] 姜涛,宋希文,谢敏,等. $\text{Sm}_2(\text{Zr}_{1-x}$

Ti_x)₂O₇ 陶瓷材料的结构及热物理性能 [J]. 装备环境工程, 2019, 16(1): 47–52.

JIANG Tao, SONG Xiwen, XIE Min, et al. Structure and thermophysical properties of Sm₂(Zr_{1-x}Ti_x)₂O₇ ceramic materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(1): 47–52.

[17] WANG X Z, GUO L, ZHANG H L, et al. Structural evolution and thermal conductivities of (Gd_{1-x}Yb_x)₂Zr₂O₇ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1) ceramics for thermal barrier coatings[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 12621–12625.

[18] 谢敏, 宋希文, 周芬, 等. Er³⁺ 掺杂对 Nd₂Zr₂O₇ 相结构及热物理性能的影响 [J]. 稀土, 2016, 37(4): 51–55.

XIE Min, SONG Xiwen, ZHOU Fen, et al. Effects of Er³⁺ doping on phase structure and thermal physical properties of Nd₂Zr₂O₇[J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(4): 51–55.

[19] 张永和, 谢敏, 牟仁德, 等. (Gd_{1-x}Yb_x)₂Zr₂O₇(x=0, 0.1) 陶瓷材料的结构与热物理性能研究 [J]. 中国稀土学报, 2022, 40(2): 244–249.

ZHANG Yonghe, XIE Min, MU Rende, et al. Structure and thermophysical properties of (Gd_{1-x}Yb_x)₂Zr₂O₇ (x=0, 0.1) ceramics[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2022, 40(2): 244–249.

[20] 李嘉, 谢铮, 何箐, 等. Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 热障涂层材料的热物理性能 [J]. 表面技术, 2015, 44(9): 18–22, 42.

LI Jia, XIE Zheng, HE Jing, et al. Thermophysical properties of Gd₂O₃-Yb₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ thermal barrier coating material[J]. Surface Technology, 2015, 44(9): 18–22, 42.

[21] WINTER M, CLARKE D. Oxide materials with low thermal conductivity[J]. Acta Mater, 2006, 54: 5051–5059.

[22] CAO X, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature applications[J]. Advanced Materials, 2003, 15(17): 1438–1442.

[23] LIU Z G, OUYANG J H, ZHOU Y, et al. Influence of ytterbium- and samarium-oxides codoping on structure and thermal conductivity of zirconate ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(4): 647–652.

[24] BANSAL N P, ZHU D M. Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 459(1–2): 192–195.

[25] GUO L, GUO H B, GONG S K. The ordering degree and thermal conductivity in the pyrochlore-type composition systems with a constant cation radius ratio[J]. Materials Letters, 2013, 106: 119–121.

[26] CAO X Q, VASSEN R, STOEVEER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(1): 1–10.

[27] ZHOU H M, YI D Q, YU Z M, et al. Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 438(1–2): 217–221.

[28] 李瑞一, 谢敏, 张永和, 等. Er₂O₃ 掺杂 Gd₂(Zr_{0.8}Ti_{0.2})₂O₇ 陶瓷的物理性能 [J]. 材料研究学报, 2022, 36(1): 49–54.

LI Ruiyi, XIE Min, ZHANG Yonghe, et al. Physical properties of Er₂O₃ doped Gd₂(Zr_{0.8}Ti_{0.2})₂O₇ ceramic materials[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2022, 36(1): 49–54.

[29] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能 [M]. 第 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2011.

GUAN Zhenduo, ZHANG Zhongtai, JIAO Jinsheng. Physical properties of inorganic materials[M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2011.

[30] 王进双. 氧化锆热障涂层失效机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.

WANG Jinshuang. Failure mechanism of zirconia thermal barrier coating[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.

[31] 张永和. Er₂O₃, Yb₂O₃, Y₂O₃ 掺杂对 La₂Zr₂O₇ 热障涂层材料结构与性能的影响 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2014.

ZHANG Yonghe. The effect of Er₂O₃, Yb₂O₃ and Y₂O₃ dopings on structures and properties of La₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2014.

Analysis of Thermal Conductivity Behavior of Yb³⁺ and Er³⁺ Co-Doped Sm₂Zr₂O₇ Ceramics

XIE Min, CUI Yue, ZHANG Kai, WANG Zhigang, SONG Xiwen, AN Shengli

(Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

[ABSTRACT] In order to explore the influence of Yb³⁺ and Er³⁺ doping at A position in Sm₂Zr₂O₇ on its thermal conductivity, (Sm_{1-x-y}Yb_xEr_y)₂Zr₂O₇ (x=0.05, 0.1; y=0, 0.1) ceramic materials were prepared by solid-state synthesis, and their phase structure and thermal physical properties were tested. It is found that the modified (Sm_{1-x-y}Yb_xEr_y)₂Zr₂O₇ ceramic material has a cubic pyrochlore structure. Due to the change of mass difference and radius difference, phonon scattering increases, average free path decreases, and thermal conductivity decreases. At 600 °C, the thermal conductivity of (Sm_{0.85}Yb_{0.05}Er_{0.1})₂Zr₂O₇ is 1.3 W/(m · K). The co-doping of Yb³⁺ and Er³⁺ can effectively reduce the thermal diffusivity and thermal conductivity (RT–1000 °C) of ceramic materials, which can be used as candidate materials for thermal barrier coatings.

Keywords: Thermal barrier coating; Sm₂Zr₂O₇; Rare earth doping modification; Thermal conductivity; Phonon scattering; Solid phase synthesis

(责编 古京)