

# Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 复合材料制备及热导率

段群鹏<sup>1a</sup>, 杨树森<sup>2</sup>, 张文宇<sup>1b</sup>, 董鹏<sup>1b</sup>, 谢秋阳<sup>1b</sup>, 张红松<sup>1b</sup>, 郭亚东<sup>1b</sup>

(1.河南工程学院 a.材料与化学工程学院 b.机械工程学院, 郑州 451191;  
2.铁道警察学院 铁道安全保卫系, 郑州 450002)

**摘要:** **目的** 探讨了 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的颗粒度和含量对 (Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub>(Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub> 复合材料热导率的影响。**方法** 用纳米级和微米级粉体制备了两个系列的 (Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub>(Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub> 复合材料。用 X 射线衍射技术分析了材料的相组成, 用扫描电镜观察了复合材料的显微形貌, 用纽曼科普定律计算了复合材料的比热, 用激光脉冲法测试了材料的热扩散系数。根据比热、密度和热扩散系数计算了复合材料的热导率, 并根据最终热导率结果, 分析了 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 颗粒度和含量对复合材料热导率的影响。**结果** 所合成的粉体均具有单一的萤石晶体结构, 纳米级 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体最大比表面积为 15.413 m<sup>2</sup>/g, 微米级 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体最小比表面积为 0.226 m<sup>2</sup>/g。所制备的两个系列的 (Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub>(Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub> 复合材料也表现出单一的萤石晶体结构, 但晶粒大小不均匀。**结论** 当 x=0.5 时, 纳米粉体制备的复合材料存在明显的纳米晶。微米级 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 对复合材料声子热导率抑制不明显, 但可以抑制高温光子热导率; 纳米级 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的引入可明显降低复合材料的声子热导率, 但对高温光子热导率抑制不明显。两个系列复合材料的热导率均低于 YSZ。

**关键词:** (Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub>(Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub> 复合材料; 溶胶-凝胶法; YSZ; 热导率

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)01-0077-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.01.011

## Preparation and Thermal Conductivity of Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Composite Materials

DUAN Qun-peng<sup>1a</sup>, YANG Shu-sen<sup>2</sup>, ZHANG Wen-yu<sup>1b</sup>, DONG Peng<sup>1b</sup>,  
XIE Qiu-yang<sup>1b</sup>, ZHANG Hong-song<sup>1b</sup>, GUO Ya-dong<sup>1b</sup>

(1.a.School of Material and Chemical Engineering, b.School of Mechanical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China; 2.Department of Railway Safety and Security, Railway Police College, Zhengzhou 450002, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the influence of content and particle size of Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on the thermal conductivity of (Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub>(Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub> composite materials. Two series of (Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub>(Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub> composite materials were prepared by nano and micron powders. The phase-structure of composite materials was identified by X-ray diffraction method. The micro-structure of composite materials was observed by scanning electron microscope. The specific heat capacity of composite materials was computed by Neumann-Kopp rule, and the thermal diffusivity of composite materials was measured by laser-flash method. Finally, the thermal conductivity of composite materials was obtained in light of the density, specific heat capacity and

收稿日期: 2018-10-10; 修订日期: 2018-12-13

Received: 2018-10-10; Revised: 2018-12-13

基金项目: 河南省高校科技创新团队支持计划项目 (18IRTSTHN005); 河南省高等学校重点科研项目 (19A480001)

**Fund:** Science and Technology Innovation Team of Henan University (18IRTSTHN005), Important Science-Research Project of Henan University (19A480001)

**作者简介:** 段群鹏 (1981—), 博士, 讲师, 主要研究方向为功能超分子材料及材料热物理性能。

**Biography:** DUAN Qun-peng (1981—), Ph. D., Lecturer, Research focus: functional supramolecular materials and its thermal physical properties.

**通讯作者:** 张红松 (1977—), 博士, 教授, 主要研究方向为工程材料热物理性能。邮箱: zhsandchen@126.com

**Corresponding author:** ZHANG Hong-song (1977—), Ph. D., Professor, Research focus: thermal physical properties of engineering materials. E-mail: zhsandchen@126.com

thermal diffusivity. The influence of particle size and content of  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  on thermal conductivity of composite materials was analyzed according to the final thermal conductivity results. The synthesized powders show single defect-fluorite structure. The largest specific surface area of nano-scale  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  is about  $15.413 \text{ m}^2/\text{g}$  and the minimum specific surface area for micro-scale  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  is about  $0.226 \text{ m}^2/\text{g}$ . These two series of  $(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x$  composite materials also exhibit single fluorite crystal-lattice, while the grain size is not uniform. When  $x=0.5$ , the typical nano-scale grains are found in the composite materials prepared by nano-powder. The addition of micron-scale  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  does not influence the phonon-thermal conductivity obviously, but inhibits the photon thermal conductivity. The introduction of nano-scale  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  can reduce the phonon thermal conductivity of composite materials, while cannot inhibit the photon thermal conductivity obviously. The thermal conductivity of two series of composite materials is lower than YSZ.

**KEY WORDS:**  $(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x$  composite materials; sol-gel method; YSZ; thermal conductivity

先进航空发动机燃烧室关键热端部件所处的环境具有高温、氧化、腐蚀等特点,为有效防护关键部件的金属基体,最常用的手段是在金属部件表面采用合适的方法制备热障涂层<sup>[1]</sup>。传统的热障涂层是由表面陶瓷层和金属粘结层构成的复杂材料系统,由于表面陶瓷层直接接触复杂的服役环境,因而该层不仅要有良好的隔热性能,还要承受高温、氧化以及腐蚀等环境的影响<sup>[2]</sup>。虽然现役热障涂层材料  $\text{Y}_2\text{O}_3$  部分稳定  $\text{ZrO}_2$  (简称 YSZ) 具有良好的热物理性能和力学性能,但该材料制备的热障涂层在高温 ( $> 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下长期服役时,由于氧化锆所固有的相变问题,会出现表面陶瓷层烧结收缩严重,从而隔热性能下降;同时,由于相变所伴随的体积变化,涂层内部易产生较大的热应力,会造成涂层工作寿命显著下降<sup>[3-4]</sup>。为了克服 YSZ 陶瓷材料的缺点,最有效的方法就是开发可替代 YSZ 的新型热障涂层表面陶瓷层材料<sup>[5-6]</sup>。

在已报道的新型热障涂层表面陶瓷层候选材料中,化学式为  $\text{A}_2^{3+}\text{B}_2^{4+}\text{O}_7$  型的复合氧化物因其良好的热物理性能,越来越备受关注<sup>[7-9]</sup>。比如, L. M. Zhu 等<sup>[9]</sup>研究发现  $\text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  的加入显著改善了  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的韧性,加入 10% (mol) 掺杂量时,具有最好的韧性和最低的热导率。W. X. Ying 等<sup>[10]</sup>采用固相反应法制备了焦绿石结构的  $\text{La}_{1.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , 发现该材料不仅具有较低的热导率,而且具有良好的高温相稳定性。Z. D. Bo 等<sup>[11]</sup>将  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  与  $\text{LaPO}_4$  复合,研究发现其热导率与  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  相似,热膨胀系数接近  $\text{LaPO}_4$ , 而杨氏弹性模量和硬度则低于  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。S. H. Zhang 等人<sup>[12]</sup>研究发现, Zr 掺杂取代 Ce 能够明显降低  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  的热导率和热膨胀系数。 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Er}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  和  $\text{Yb}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  等不仅具有较低的热导率,而且其热膨胀系数大于对应的  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  型稀土锆酸盐<sup>[13]</sup>。C. X. Ge 等用小半径的  $\text{Er}^{3+}$  部分取代  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  中的  $\text{Sm}^{3+}$ , 发现其热导率和热膨胀系数均有所降低,但依然满足热障涂层的要求<sup>[14]</sup>。单一的材料虽然具有良好的热物理性能,但也存在一些缺点。如  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  型材料的热膨胀系数偏低,  $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  型稀土铈酸盐的断裂韧性较差等。为此, M. Zhao 等将两种材料进行复合,

以改善材料性能,如将  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  与  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  进行复合发现,当材料为焦绿石和萤石相共存时,不仅具有良好的热物理性能,而且断裂韧性得到了改善<sup>[15]</sup>。 $(\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)_x(\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}$  和  $(\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)_x(\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}$  两个系列的复合材料不仅保留了良好的热物理性能,而且锡酸盐的引入有效屏蔽了红外辐射对材料高温热导率的影响<sup>[16]</sup>。为此,本文将  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  与  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  进行复合,研究  $(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}$  系列复合材料的热物理性能。

## 1 实验材料与方法

在制备  $(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_x$  系列复合材料时,本文采用固相反应和溶胶凝胶法两种措施制备所需要的  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  粉体。其中固相反应法采用惠州瑞尔化学试剂有限公司生产的高纯度 ( $\geq 99.9\%$ )  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  为原材料。根据  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  的化学式计算并称取所需的原材料,为了除去原材料吸收的  $\text{CO}_2$  和水分,在称量前将各原材料在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h。将称取的粉末 (以 5 g 为单位) 在玛瑙研钵中进行充分研磨,而后将混合粉体置于刚玉坩埚中,并在  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  下常压烧结 10 h, 随炉冷却后得到所需的纳米级  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和微米级  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  粉体。

采用溶胶凝胶法制备纳米级和微米级  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  粉体时,首先将计算称量的高纯  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  粉体分别倒入稀硝酸中,经充分搅拌溶解后,得到硝酸钆和硝酸铈的水溶液。选取分析纯的硝酸氧锆和硝酸铈作为 Zr 和 Ce 元素的原材料,将其分别溶解于水,得到对应的水溶液。而后将硝酸钆和硝酸铈的水溶液分别倒入硝酸氧锆和硝酸铈的水溶液中,并在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴下搅拌;在水浴加热搅拌的同时,按照乙二醇与金属离子摩尔比 1.8 : 1 加入适量的乙二醇,按照柠檬酸与金属离子摩尔比 2 : 1 加入适量的柠檬酸,用氨水调整混合溶液的 pH 值至 5,持续水浴加热搅拌直至得到黏稠的湿凝胶。在  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  下,将湿凝胶充分干燥,直至得到黑色的干凝胶,最后再

将得到的干凝胶在 800 ℃ 下煅烧 2 h，得到所需要的纳米级和微米级 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体。将所制备的 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体，分别进行对应混合，以制备 (Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub>(Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub> (x=0.1、0.3、0.5) 两个系列的复合材料。混合后的粉体在陶瓷粉末压片机上压制成所需的预制坯体，并在 1600 ℃ 下常压烧结 10 h，得到所需的致密块体样品。

用 X 射线衍射仪 (XRD, D8-advance, Bruker) 分析所制备粉体及致密块体样品的相组成，用日本高新技术株式会社的 S-4800 扫描电子显微镜观察致密块体样品表面显微组织。用 N<sub>2</sub> 吸附法测试制备粉体的比表面积，用激光粒度分析仪测试粉体的颗粒度，用阿基米德排水法测试致密块体样品的实际密度 ρ，用纽曼-柯谱定律计算样品的比热 C<sub>p</sub>，用激光脉冲法测试样品在室温~1000 ℃ 范围内的热扩散系数 λ，而热导率 k 则根据方程  $k=\rho\times C_p\times\lambda$  计算得到。由于烧结得到的致密样品很难完全致密，为排除气孔率 φ 的影响，热导率 k 用方程式  $k/k_0=4\phi/3$  进行修正，以得到实际热导率 k<sub>0</sub>。

## 2 结果及讨论

### 2.1 相组成

图 1 是合成的纳米级和微米级 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉末的 XRD 图谱。由图 1 可以看出，Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与对应粉末的 XRD 图谱完全一致。这说明，本文采用固相反应法和溶胶凝胶法成功制备了纯净的 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉体。由图 1 还可以看出，纳米级粉末的 XRD 衍射峰均比微米级粉末宽化，根据德拜-谢乐公式可知，衍射峰宽度越宽，意味着粉体的晶粒尺寸越小，其中，纳米级 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的衍射峰最宽，意味着其颗粒度最小。由图 2 可知，相对于微米级粉体，纳米级粉体颗粒度曲线的主峰更加靠左，表明其颗粒度尺寸明显偏小。同时，曲线主峰宽度相对较小，表明纳米级粉体的颗粒度大小比较均匀。此外，纳米级 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的颗粒度分布线主峰最窄，最靠左，进一步表明其具有最小的颗粒度。表 1

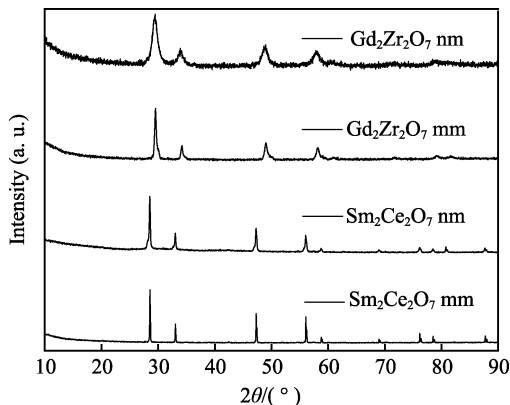


图 1 微米及纳米粉体 XRD  
Fig.1 XRD patterns of micron and nano-scale powders

是粉体的比表面积测试结果。由表 1 可知，四种粉体的比表面积从大到小依次为纳米 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、纳米 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、微米 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和微米级 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。粉体颗粒的比表面积与颗粒度大小成反比，因而粉体比表面积表明，纳米 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 具有最小的颗粒尺寸，微米级 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 具有最大的颗粒度。颗粒尺寸分析表明，纳米级 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 平均颗粒大小分别 78 nm 和 120 nm，而微米级 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 平均颗粒大小分别为 6.42 μm 和 7.19 μm。

图 3 是纳米和微米级 (Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub>(Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub> 复合材料的 XRD 图谱。由图 3 可知，两种复合材料的 XRD 图谱中衍射峰的数量与位置均十分相似，表明合成复合材料依然保留了萤石晶体结构。图 3a 所示的纳米级粉体合成的复合材料的衍射峰明显比图 3b 宽化，表明纳米级粉体合成的复合材料具有相对较小的晶粒尺寸。此外，随着 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 复合含量的增加，两个系列复合材料的 XRD 衍射峰均逐渐向小角度方向偏移。这是由于 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0.5264 nm) 的晶格常数略高于 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0.5191 nm) [14,18]，如果将 (Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub>(Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub> 看作是以 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 为溶质，Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 为溶剂的固溶体，根据布拉格方程可知，大尺寸第二相的引入将增加晶面间距，从而使得衍射角降低，因而图 3 中的 XRD 衍射峰逐渐向小角度方向偏移，这表明合成的复合材料形成了单一晶体结构。同时，由于 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 均具有相同的萤石晶体结构，根据固溶体形成理论，相同晶体结构的两种相具有更大的溶解度。因而 (Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub>(Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub> 复合材料更易形成单一晶体结构的固溶体。从图 3 中还可以看出，两个系列复合材料的衍射峰随着

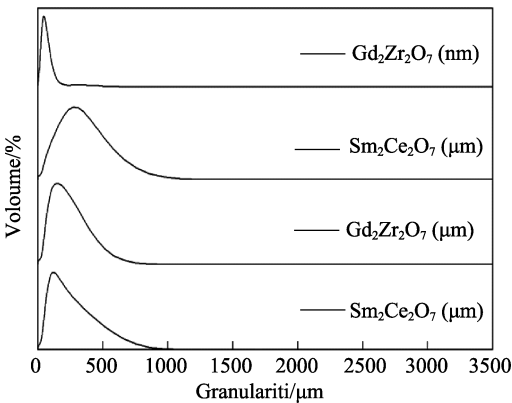


图 2 微米及纳米粉体颗粒度曲线  
Fig.2 Size curve of micron and nano-scale powders

表 1 Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉末的比表面积  
Tab.1 Specific surface area of Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Sample	Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /nm	15.413
Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /μm	0.747
Sm <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /μm	0.226
Sm <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /nm	6.171

$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  含量的增加,其宽度逐渐增大。其中,纳米级粉制备的复合材料的每个衍射峰宽化均比较明显,而微米级粉体制备的复合材料位于  $2\theta = 33.26^\circ$  处的衍

射峰宽化比较明显。这种现象说明复合材料中晶粒大小不同的地方,其生长速度不均匀,进而导致晶粒大小不均匀。

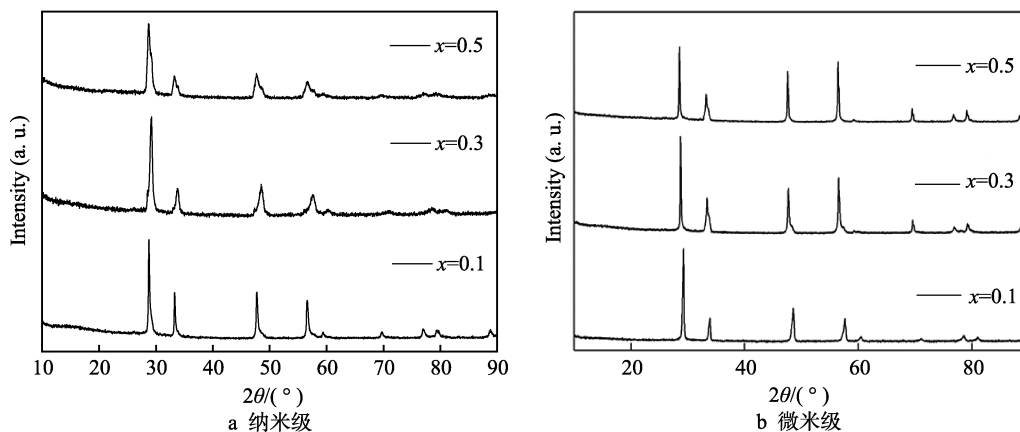


图3  $(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}$  复合材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of  $(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}$  composite material: a) nano-scale; b) micron-scale

## 2.2 显微组织

微米级粉体合成的  $(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}$  复合材料的显微组织如图4所示。从图4a—c可以看出,  $x=0.1$  时,材料的晶粒大小相对比较均匀,且晶界清晰。而  $x=0.3$ 、 $0.5$  时,晶粒大小明显存在较大差别,出现了许多较小的晶粒,这与图3b分析结果基本一致。由图4d—f可知,纳米级粉体制备的复合材料的晶粒大小明显低于微米级粉体制备的复合材料,且随

着第二相  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的增加,其晶粒尺寸逐渐降低,出现了晶粒大小不均匀现象。此外,  $x=0.5$  时,出现了约为  $100\sim 200\text{ nm}$  的细小晶粒,这也与图3a分析结果基本一致。

## 2.3 热导率

对于  $(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}$  复合材料,首先采用方程(1)所示的热导率模型计算了不同  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  含量的复合材料的热导率,结果如图5所示。

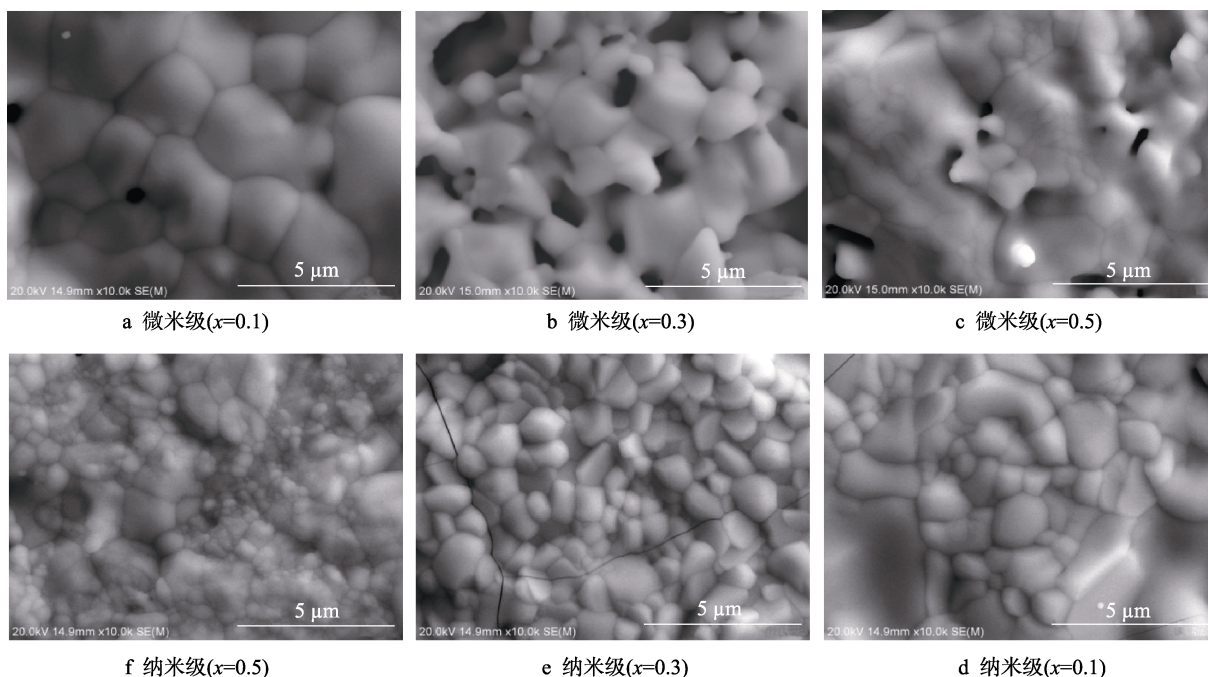


图4  $(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}$  复合材料的显微组织

Fig.4 Microstructure of  $(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}$  composite materials: a) micron scale ( $x=0.1$ ); b) micron scale ( $x=0.3$ ); c) micron scale ( $x=0.5$ ); d) nano-scale ( $x=0.1$ ); e) nano-scale ( $x=0.3$ ); f) nano-scale ( $x=0.5$ )

$$\lambda_c = \lambda_m \left\{ \frac{[\lambda_r + 2\lambda_m - 2V_r(\lambda_m - \lambda_r)]}{[\lambda_r + 2\lambda_m + 2V_r(\lambda_m - \lambda_r)]} \right\} \quad (1)$$

式中  $\lambda_r$ 、 $V_r$  和  $\lambda_m$  分别是第二相热导率、体积和基体材料的热导率<sup>[17]</sup>。由图 5 可知, 该系列复合材料的热导率随着  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  含量增加而逐渐降低, 而且超过 800 °C 后, 不存在热导率增加的现象。但由于该数学模型未考虑颗粒度的影响, 因此本文仍采用激光脉冲法测试了两个系列复合材料的热扩散系数, 结果如图 6 所示。由图 6a 可知, 纳米级粉体制备的复合材料在 20~800 °C 范围内, 热扩散系数与温度成反比, 表现出典型的声子导热机制; 当温度超过 800 °C 后, 热扩散系数略微增加, 说明此时红外辐射热传导开始发挥作用。而微米级粉体制备的复合材料在 800 °C

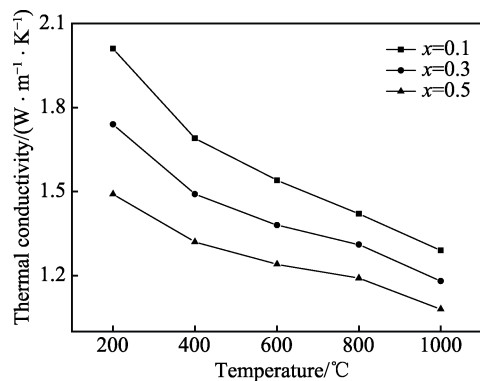


图 5 数学模型计算的热导率  
Fig.5 Thermal conductivity calculated by math-model

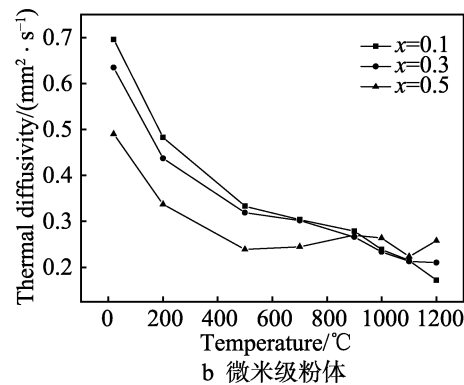
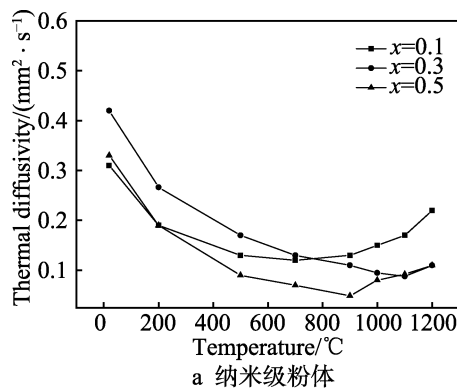


图 6 复合材料的热扩散系数

Fig.6 Thermal diffusivity of composite materials: a) preparation of nano-scale powder; b) preparation of micron-scale powder

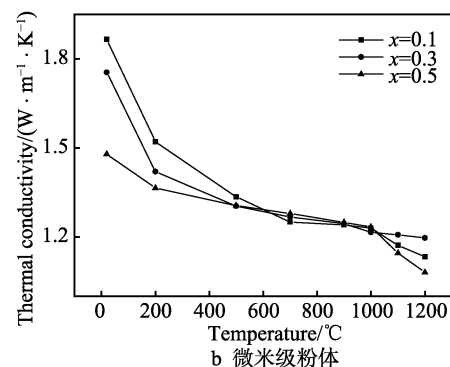
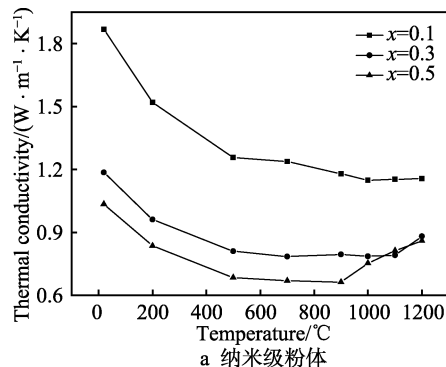


图 7 复合材料的热导率

Fig.7 Thermal conductivity of composite materials: a) nano-scale powder; b) micronscale powder

之前也表现出典型的声子导热机制; 但超过 800 °C 之后, 其热扩散系数不像图 6a 中明显抬升, 表明该系列复合材料在高温时的热导率受红外辐射热传导影响较低。此外, 对比图 6 所示的两个系列复合材料的热扩散系数可知, 纳米粉体制备的复合材料具有相对较低的热扩散系数。这可能与纳米复合材料中存在的部分纳米晶粒有关, 细小晶粒意味着较多的晶界, 有利于增加声子的散射, 从而降低材料的热导性能。

两个系列复合材料的最终热导率如图 7 所示。由图 7a 可知, 纳米级粉体制备的复合材料具有较低的热导率。但在 800 °C 以上, 除了  $x=0.1$  的材料之外, 其余两种含量的复合材料热导率均有所升高, 表明在纳米级粉体制备的复合材料中,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的引入在抑制光子热导方面的效果不是十分显著, 但能显著降低材料的声子热导率。相比之下, 微米级粉体制备的复合材料热导率偏高, 但在 800 °C 之上, 其热导率并不增大, 表明微米级  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的引入可有效抑制高温下的光子热导率, 但是该系列复合材料的高温热导率随  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  变化量增加, 变化并不十分明显。表 2 是高温下两个系列复合材料的热导率。由表 2 可知, 纳米级粉体复合材料的高温热导率在 0.662~1.179 W/(m·K) 之间, 而微米级粉体复合材料的高温热导率则处在 1.133~1.249 W/(m·K) 范围之内, 两个系列复合材料的热导率均低于微米级  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (1000 °C 热导率是 1.56 W/(m·K))<sup>[9]</sup>和  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  (1000 °C 热导率是 1.69 W/(m·K))<sup>[13]</sup>。两个系列复合材料的高温

表 2 复合材料在高温下的热导率  
Tab.2 Thermal conductivity of composite materials at high temperature

Temperature/°C	Nano powder composites			Micron powder composites		
	x=0.1	x=0.3	x=0.5	x=0.1	x=0.3	x=0.5
900	1.179	0.794	0.662	1.240	1.245	1.249
1000	1.149	0.786	0.752	1.230	1.215	1.233
1100	1.152	0.790	0.812	1.172	1.207	1.146
1200	1.156	0.881	0.859	1.133	1.197	1.080

热导率均小于 YSZ 的热导率 (2.1 W/(m·K)), 满足热障涂层对热导率的要求。

### 3 结论

1) 采用高温固相反应法和溶胶凝胶法成功制备了具有单一萤石结构的微米级和纳米级  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  粉体。所制备的粉体中, 纳米  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和微米  $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  分别具有最小和最大的颗粒度。

2) 以制备的纳米级粉体和微米级粉体为原料, 成功制备了两个系列具有单一萤石结构的复合材料  $(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}$ 。微米级复合材料的晶粒度略大于纳米级复合材料,  $x=0.5$  时的纳米级粉体制备的复合材料中依然存在部分纳米级的细小晶粒, 表明复合材料在高温烧结过程中, 其不同地方的晶粒的生长速度不均匀。

3) 纳米粉体复合材料的声子热导率随第二相增加而明显下降, 但  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  对高温红外热辐射的抑制作用不明显; 微米级粉体的声子热导率随第二相增加, 变化不明显, 但  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的引入有效抑制了高温下红外辐射热的传导。

4) 两个系列  $(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_x(\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7)_{1-x}$  复合材料的高温热导率均低于 YSZ, 满足热障涂层对热导率的要求。

### 参考文献:

- SAHITH M S, GIRIHARA G, KUMAR R S. Development and analysis of thermal barrier coatings on gas turbine blades—A review[J]. Materials today, 2018, 5: 2746-2751.
- TORKASDHVAND K, POURSAEIDI E, MOHAMMADI M. Effect of TGO thickness on the thermal barrier coatings life under thermal shock and thermal cycle loading[J]. Ceramics international, 2018, 44: 9283-9293.
- DELON E, ANSART F, DULUARD S, et al. Outstanding durability of sol-gel thermal barrier coatings reinforced by YSZ-fibers[J]. Journal of the European ceramic society, 2018, 38: 4719-4731.
- VOURDAS N, MARTHNITI E, PANDIS P K, et al. Evaluation of  $\text{LaAlO}_3$  as top coat material for thermal barrier coatings[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2018, 28: 1582-1592.
- LEI G, ZHENG Y, HUA L Z, et al.  $\text{GdPO}_4$  as a novel candidate for thermal barrier coating applications at elevated temperatures[J]. Surface and coatings technology, 2018, 349: 400-406.
- 于海鹏, 冯燕, 张红松. 新型热障涂层用陶瓷材料及涂层性能计算机数值模拟研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(9): 56-64.
- YU Hai-peng, FENG Yan, ZHANG Hong-song. Research progress of computer simulation in new ceramics for thermal barrier coatings and coating properties[J]. Surface technology, 2016, 45(9): 56-64.
- MING Z H, XIANG L C, FEI W, et al. Heat conductivity and expansion property of  $\text{Ca}_3\text{Ln}_3\text{Ti}_7\text{Ta}_2\text{O}_{26.5}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Gd}$ ) soloids[J]. Ceramics international, 2018, 44: 16076-16078.
- JING Z, YE G X, GIL J Y, et al. Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review[J]. Surface and coatings technology, 2017, 323: 18-29.
- ZHU L M, LEI G, XING Y F. Phase structure and thermal conductivities of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  stabilized  $\text{ZrO}_2$  toughened  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramics for thermal barrier coatings[J]. Ceramics international, 2016, 42: 16584-16588.
- YING W X, NAN G S, LI Z L, et al. A novel thermal barrier coating for high temperature applications[J]. Ceramics international, 2016, 42: 2648-2653.
- BO Z D, YU Z Y, YI W B, et al. Investigation of a new type of composite ceramics for thermal barrier coatings[J]. Materials and design, 2016, 112: 27-33.
- ZHANG S H, SHI L, ZHAO Y D, et al. Thermal conductivities and thermal expansion coefficients of  $(\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$  ceramics[J]. Journal of materials engineering and performance, 2015, 9: 3394-3399.
- SONG Z H, GUO L J, GANG L, et al. Investigation about thermophysical properties of  $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Er}$  and  $\text{Yb}$ ) oxides for thermal barrier coatings[J]. Materials research bulletin, 2012, 47: 4181-4186.
- GE C X, SEN Y S, SONG Z H, et al. Preparation and thermophysical properties of  $(\text{Sm}_{1-x}\text{Er}_x)_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  oxides for thermal barrier coatings[J]. Materials research bulletin, 2014, 51: 171-175.
- ZHAO M, REN X R, PAN W. Mechanical and thermal properties of simultaneously substituted pyrochlore compounds  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_x(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}$ [J]. Journal of the European ceramic society, 2015, 35: 1055-1061.
- ZHAO M, REN X R, JUN Y, et al. Low thermal conductivity of rare earth zirconate-stannate solid solutions  $(\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)_x$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}$ )[J]. Journal of the American ceramic society, 2016, 99: 293-299.
- 李贺军. 先进复合材料学[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2017.
- LI He-jun. Advanced composite materials[M]. Xi'an: Northwest Industrial University Press, 2017.