

文章编号:1671-6833(2014)06-0019-04

(Sm_{0.5}La_{0.5})₂Ce₂O₇ 的制备及热物理性能

张红松¹, 温倩¹, 张冰²

(1. 河南工程学院 机械工程学院, 河南 郑州 451191; 2. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 以 La₂O₃、Sm₂O₃ 和 CeO₂ 为原料, 基于固相反应法制备了 (Sm_{0.5}La_{0.5})₂Ce₂O₇ 陶瓷, 用 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction Method, 简称 XRD) 分析了其物相组成, 并采用扫描电子显微镜 (SEM) 和电子能谱 (EDS) 分析其显微组织和元素组成, 最后, 用激光脉冲法和推杆膨胀法分别测试了其热导率和热膨胀系数。结果表明, 所制备的 (Sm_{0.5}La_{0.5})₂Ce₂O₇ 陶瓷具有单一的萤石结构, 其微观组织致密, 晶界清晰, 无其他相和未反应物存在; 大半径 La³⁺ 的引入不仅降低其热导率, 而且提高了其热膨胀系数。

关键词: 热障涂层; 稀土铈酸盐; 热导率; 热膨胀系数

中图分类号: TG174.75 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2014.06.005

0 引言

热障涂层由于能有效地保护先进发动机关键热端部件, 在先进发动机的发展过程中举足轻重^[1]。然而, 随着发动机热端部件服役环境温度的进一步增加, 传统氧化钇部分稳定氧化锆 (Y₂O₃ Stabilized Zirconia, 简称 YSZ) 陶瓷涂层由于表面陶瓷层材料的高温相变、烧结收缩等缺点, 已难于满足先进发动机的发展需求^[1]。为克服氧化锆涂层的不足, 最可行的方法是在采用高温镍基合金基体和先进冷却技术的前提下开发新型陶瓷材料, 以替代氧化锆^[2]。在选择新型热障涂层材料时, 最主要的要求是^[2]: ①较低的热导率 (≤ 2 W/(m · K)); ②较高的热膨胀系数 (≥ 9 × 10⁻⁶/K); ③良好的高温相稳定性能。A₂³⁺Ce₂⁴⁺O₇ (A 为三价稀土元素) 型氧化物因其良好的热物理性能而被认为是极具潜力的新一代热障涂层陶瓷材料^[3-6]。为进一步降低其热导率并提高其热膨胀系数, 作者曾以 Sm₂Ce₂O₇ 为基础, 研究了 Dy³⁺、Er³⁺ 和 Gd³⁺ 等小半径稀土元素掺杂对 Sm₂Ce₂O₇ 热物理性能的影响^[7-9]。结果表明, 小半径稀土离子掺杂虽然能有效降低其热导率, 但也降低了其热膨胀系数。在前期研究基础上, 笔者采用固相反应法合成了 (Sm_{0.5}La_{0.5})₂Ce₂O₇ 陶瓷, 其目的是考

察 La 掺杂对其热物理性能的影响。

1 实验材料与方法

以 CeO₂ (纯度 ≥ 99.99%), La₂O₃ (纯度 ≥ 99.99%) 和 Sm₂O₃ (纯度 ≥ 99.99%) 粉末作为原材料。首先根据 (Sm_{0.5}La_{0.5})₂Ce₂O₇ 的化学式称量各种原材料, 而后将称量好的粉末在玛瑙研钵中充分研磨, 并用陶瓷粉末压片机将研磨后的粉末压制成圆柱状的预制坯体, 最后将压制好的预制坯体在 1 600 °C 下烧结 10 h。为与 Sm₂Ce₂O₇ 进行对比, 笔者采用同样的方法制备了 Sm₂Ce₂O₇ 陶瓷。

采用阿基米德排水方法测量样品的实际密度。用 X 射线衍射仪 (XRD, D/max-RB, Japan) 对样品进行物相分析。利用扫描电子显微镜 (SEM, 日本高新技术株式会社 QUANTA 250 型) 和电子能谱仪 (EDS) 分析样品的微观结构及元素组成。

用激光脉冲法测量 (flashlinetm³⁰⁰⁰, 美国安特) 样品在 200 ~ 1 000 °C 范围内的热扩散系数 (λ)。样品厚度约 1 mm, 直径约 12.7 mm。根据 (Sm_{0.5}La_{0.5})₂Ce₂O₇ 氧化物的组成, 采用纽曼-柯普定律计算合成材料的比热。试样的热导率 (κ) 根据公式 (1) 由比热 (c_p)、实际密度 (ρ) 和热扩散系数 (λ) 三者相乘得到。

κ = λ · ρ · c_p. (1)

收稿日期: 2014-06-07; 修订日期: 2014-09-16
基金项目: 河南省高校科技创新人才资助计划项目 (13HASTIT018); 河南省科技攻关计划项目 (132102210142)
作者简介: 张红松 (1976-), 男, 河南睢县人, 河南工程学院副教授, 博士, 主要从事新型热障涂层及其陶瓷材料的研究, E-mail: zhsandchen@126.com.

由于烧结的样品不可能完全致密,为排除样品中气孔率的影响,对得到的热导率用公式(2)进行修正.其中, ϕ 是样品气孔率,系数 $4/3$ 是用来消除气孔率对热导率的影响^[7].

$$\frac{\kappa}{\kappa_0}=1-\frac{4}{3}\phi.$$

(2)

用热膨胀仪(型号耐驰 DIL 402C/7,德国)在氦气气氛中测量样品的热膨胀系数,样品尺寸为 $25\text{ mm}\times3\text{ mm}\times4\text{ mm}$,加热速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2 结果及讨论

2.1 物相分析

图 1 是合成陶瓷材料与标准 CeO_2 的 XRD 图谱.由图 1 可知, $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 XRD 图谱与 CeO_2 标准图谱一致,且无其他相的衍射峰存在.

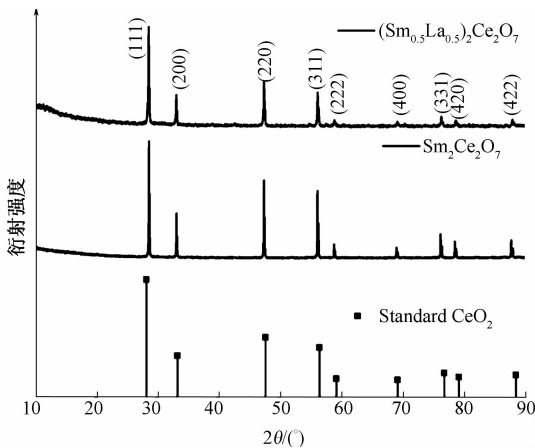


图 1 $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ and $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramics

前人研究表明^[10],在 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物中存在两种晶体结构,一种是烧绿石结构,另一种是萤石结构.这两种结构在 XRD 图谱上的典型区别为在 $2\theta=40^{\circ}\sim50^{\circ}$ 之间是否存在两个微弱的衍射峰.存在两个微弱的衍射峰是烧绿石结构,反之则为萤石结构.根据这一点,可知笔者合成的 $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷均为纯净的萤石结构.除此之外,在 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型化合物中,其晶体结构主要取决于 A 位与 B 位金属离子的半径比(r_A/r_B).离子半径比小于 1.46,则形成缺陷型萤石结构^[3]. $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 A 位离子半径可根据元素组成,采用方程(3)计算得到.结果表明, $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的离子半径比分别为 1.154 和 1.11,明显小于 1.46,说明

$(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 具有典型的萤石结构,这与 XRD 分析结果一致.

$$r_A=(r(\text{La}^{3+})+r(\text{Sm}^{3+}))/2.$$

(3)

2.2 显微组织及元素组成

图 2 为样品的显微组织.从图 2 可以看出, $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷显微组织致密,其相对致密度分别为 92.3% 和 96.4%,平均晶粒尺寸 $5\sim10\text{ }\mu\text{m}$,晶界清晰,在界面处无其他相和未反应氧化物存在.合成 $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷的元素摩尔比如表 1 所示.由表 1 可知,各元素的摩尔比与它们的化学式非常接近.

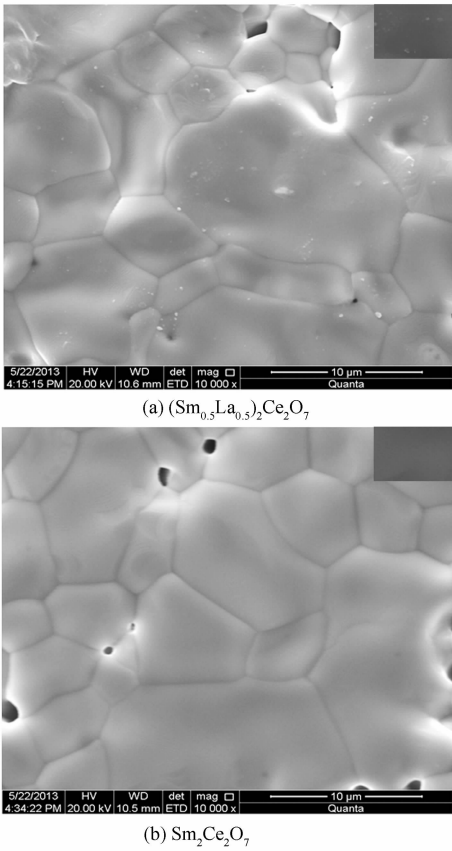


图 2 样品的显微组织
Fig. 2 Microstructure of samples

表 1 合成 $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷的元素摩尔比
Tab. 1 Element atomic ratio of the synthesized $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic

陶瓷材料	Sm	La	Ce	O
$(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	9.5	6.7	16.8	67.0
$\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	17.8	0	17.6	64.6

2.3 热膨胀系数

$(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的线性热膨胀系数随温度变化曲线如图 3 所示.由图 3 可知, $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的线性热膨胀系数(TEC)均随温度升高而增加,这是由于温度升

高使原子之间平均距离增加所致^[9]. 而且 ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的线性热膨胀系数均大于现役的 8YSZ 陶瓷,这有利于降低由于陶瓷层与金属粘结涂层之间界面的热膨胀不匹配而产生的残余热应力. 由图 3 还可以看出, ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的热膨胀系数明显大于 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. 这是由于 La^{3+} 的半径大于 Sm^{3+} , 当 La^{3+} 部分取代 Sm^{3+} 位置后,致使 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的 A 位离子半径增大,即 ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的离子半径比明显大于 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. 离子半径比的增加,使 ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 晶格中氧空位分布的混乱程度降低,相当于氧空位对热膨胀系数的贡献增大,所以 ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的线性热膨胀系数较 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 有所提高^[11].

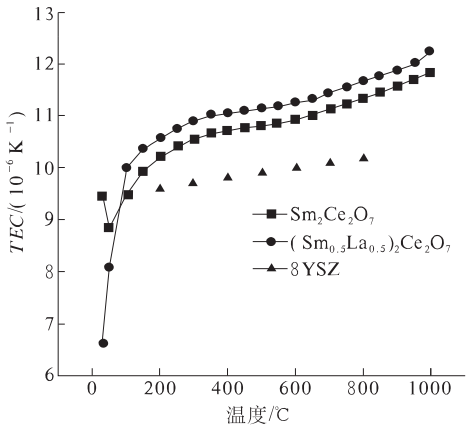


图 3 ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 热膨胀系数

Fig.3 Thermal expansion coefficient of ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$

2.4 热导率

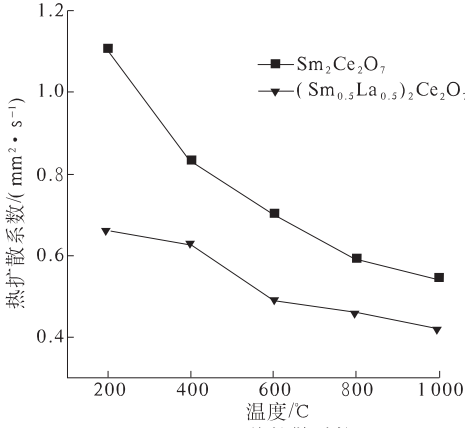
采用纽曼 - 柯普定律计算得到的 ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的比热如表 2 所示. 由表 2 可知,在 200 ~ 1 000 °C 范围内,所合成陶瓷材料的比热均随温度的升高而增大.

表 2 合成样品的比热

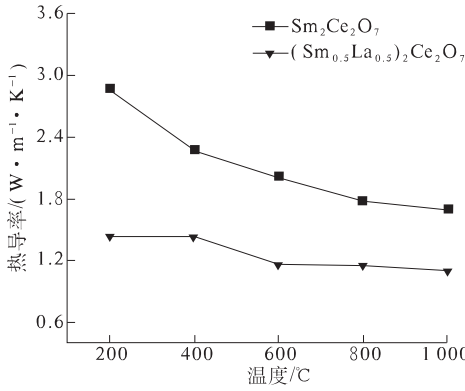
材料成分	J · g ⁻¹ · °C ⁻¹				
	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
$\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	0.389	0.410	0.431	0.451	0.471
$\text{SmLaCe}_2\text{O}_7$	0.391	0.415	0.439	0.463	0.487

($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的热扩散系数随温度的变化关系如图 4 (a) 所示. 由图 4 (a) 可知, ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的热扩散系数随温度的升高而降低,表现出典型的声子导热机制,这与大多数无机非金属材料相同^[7-10]. 随着温度的升高, ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的

热扩散系数分别从 200 °C 时的 0.66, 1.1 mm²/s 逐渐降低到 1 000 °C 时的 0.42, 0.54 mm²/s. 根据所测试的热扩散系数、密度以及计算得到的比热,采用公式 (1) 和 (2) 得到 ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的热导率随温度的变化曲线如图 4 (b) 所示. 由图 4 (b) 可知,随着温度的升高, ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的热导率逐渐从 200 °C 的 1.42 W/(m · K) 逐渐减小至 1 000 °C 时的 1.09 W/(m · K). 而且, ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的热导率明显低于 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$. 根据声子导热理论,当材料晶格中引入外来取代原子时,由于取代原子与基质原子之间半径及质量的差别,增加声子的散射程度,降低了声子的平均自由程,故 ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 具有较低的热导率^[8-10].



(a) 热扩散系数



(b) 热导率-温度

图 4 合成样品的热扩散系数及热导率

Fig.4 Thermal diffusivities and thermal conductivities of synthesized samples

较低的热导率是热障涂层陶瓷材料最重要的性能参数之一. 笔者所制备的 ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 的平均热导率分别为 1.25, 2.12 W/(m · K), 满足热障涂层的要求,故笔者所制备的 ($\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) $_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 可用作新一代热障涂层的表面陶瓷材料.

3 结论

以 La_2O_3 、 Sm_2O_3 和 CeO_2 为原料,采用固相反应法成功制备了纯净萤石结构的 $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷. 掺杂离子的引入加剧了声子的散射过程,使得 $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 具有较低的热导率. 而掺杂引起氧空位混乱程度的降低使得 $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 具有较高的热膨胀系数. 所制备的 $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 有潜力用作新一代热障涂层表面陶瓷层材料.

参考文献:

- [1] VAßEN R, JARLIGO M O, STEINKE T, et al. Overview on advanced thermal barrier coatings [J]. Surf Coat Technol, 2010, 205(4): 938–942.
- [2] WINTER M R, CLARKE D R. Oxide materials with low thermal conductivity [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90: 533–540.
- [3] 张红松, 朱涛, 魏媛. 钙钛矿及 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型热障涂层用陶瓷材料研究进展[J]. 稀土, 2010(4): 75–80.
- [4] ZHANG Hong-song, LIAO Su-ran, DANG Xu-dan, et al. Preparation and thermal conductivities of $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ and $(\text{Gd}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{Ce}_2\text{O}_{6.9}$ ceramics for thermal barrier coatings[J]. J Alloys Compds, 2011, 509: 1226–1230.
- [5] ZHANG Hong-song, CHEN Xiao-ge, GANG Li, et al. Influence of Gd_2O_3 addition on thermophysical properties of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramics for thermal barrier coatings [J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32: 3693–3700.
- [6] ZHANG Hong-song, LV Jiang-guo, GANG Li, et al. Investigation about thermophysical properties of $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}$ and Yb) oxides for thermal barrier coatings[J]. Mater Res Bull, 2012, 47: 4181–4186.
- [7] CHEN Xiao-ge, YANG Shu-sen, ZHANG Hong-song, 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]. Mater Res Bull, 2014, 51: 171–175.
- [8] ZHANG Hong-song, YAN Shu-qing, Preparation and thermophysical properties of fluorite-type samarium-dysprosium-cerium oxides [J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34: 55–61.
- [9] ZHANG Hong-song, LI Xiao-chun, GANG Li, et al. Preparation, characterization and thermophysical properties of $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ solid solutions [J]. Ceram Inter, 2014, 40: 4567–4573.
- [10] LIU Zhan-guo, OUYANG Jia-hu, ZHOU Yu, et al. Effect of Ti substitution for Zr on the thermal expansion property of fluorite-type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [J]. Mater Des, 2009, 30: 3784–3788.

Preparation and Thermophysical Properties of $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$

ZHANG Hong-song¹, WEN Qian¹, ZHANG Bing²

(1. Department of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China; 2. School of Chemistry and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this paper, the $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic was synthesized by solid reaction using La_2O_3 , Sm_2O_3 and CeO_2 as raw materials. Its phase composition microstructure and composition was analyzed by X-ray diffraction, scanning electrical microscope (SEM) and electronic diffraction spectrum (EDS), respectively. Its thermal diffusivity and thermal expansion coefficient are measured by laser flash method and pushing rod technique. Research results show that synthesized $(\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic has single fluorite structure and dense microstructure. No other phase or un-reacted oxides exist in the interfaces between grains. Its lower thermal conductivity and higher thermal expansion coefficient can be attributed to the La-doping.

Key words: thermal barrier coating; rare earth cerium oxide; thermal conductivity; thermal expansion coefficient