

GdTaO₄ 陶瓷的制备、力学性质和热导率研究

种晓宇, 汪俊, 蒋业华, 冯晶

(昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

摘要: 为寻找性能更为优异的陶瓷热障涂层材料, 采用固相反应法合成了单斜结构的 GdTaO₄ 陶瓷材料, 分析了其微观组织形貌。第一性原理计算结果表明其沿[100]晶向的杨氏模量值约为[010]和[001]方向上的 3 倍。实验测得 800 °C 下其热导率约为 1.70 W·m⁻¹·K⁻¹, 明显低于 7YSZ 和 8YSZ 在 800 °C 下的热导率 (分别约为 2.37 和 2.47 W·m⁻¹·K⁻¹), 是一种潜在的低热导陶瓷热障涂层材料。

关键词: 热障涂层; 稀土钽酸盐; 热导率; 力学各向异性

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1179-04

热障涂层 (TBCs) 材料目前被广泛地应用于燃气轮机中, 不仅能达到抗腐蚀、提高工作温度的目的, 还可以减少燃油消耗, 延长发动机使用寿命^[1,2]。目前应用最广泛的热障涂层陶瓷是氧化钇稳定氧化锆 (7YSZ、8YSZ), 然而, 由于 7YSZ、8YSZ 在较高温下 (>1200 °C 时), 会转变为四方相 (t) 和立方相 (c) 的混合物, 冷却过程中四方相又转变为单斜相 (m), 从而破坏涂层结构, 故 7YSZ、8YSZ 仅能在温度 1200 °C 以下使用, 并且其热导率值仍然偏高。所以寻找新的陶瓷热障涂层材料势在必行。

与 7YSZ、8YSZ 相比, 稀土钽酸盐具有类似的铁弹性, 从而在高温下具有优良的韧性, 其使用温度可以达到 1600 °C。并且, 我们前期的工作表明^[3,4], 由于稀土元素原子质量较大, 稀土钽酸盐的热导率明显低于 7YSZ、8YSZ。因此稀土钽酸盐可作为目前 7YSZ、8YSZ 材料的潜在替代品。

本研究合成了 GdTaO₄ 陶瓷材料, 并分析了其结构和微观形貌, 获得了其在高温下的热导率; 同时采用第一性原理计算得到了其本征力学性质, 分析了其力学各向异性。相关结果能够对稀土钽酸盐的研究与应用提供参考。

1 实验

采用固相反应法合成 GdTaO₄ 陶瓷。首先按照一定的比例称取纯度为 99.99% 的 Gd₂O₃ 和 Ta₂O₅, 以无水乙醇为球磨介质球磨混料 24 h, 然后将球磨后的原料在

78 °C 下干燥 12 h, 将干燥后的粉末在 10 MPa 压力下压成片状, 放到高温电阻炉中在 1650 °C 下烧结 5 h, 即得到片状的 GdTaO₄ 陶瓷样品。采用 X 射线衍射仪 (Cu 靶, Bruker D8) 分析样品的物相组成, 采用扫描电镜 (VEGA3 SBH, Czech Republic) 分析样品的微观组织形貌。采用激光闪光法测试样品的热扩散系数 (耐驰, LFA457), 在选定的温度点下测试 3 次取平均值。样品的热导率 κ 通过下式求得:

$$\kappa = \alpha \rho C_p \quad (1)$$

其中, α 为热扩散系数, ρ 为通过阿基米德法测得的样品密度, C_p 为通过 Kopp-Neumann 准则计算的热容^[5]。

采用第一性原理计算 GdTaO₄ 的结构和力学性质, 采用的软件包为 Materials Studio 下的 CASTEP 模块, 价电子与离子实之间的相互作用是通过超软赝势 (USPPs) 来表示。交换关联能是通过广义梯度近似中 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)^[6] 计算得到的。计算时, 平面波的最大截止能选为 750 eV。第一布里渊区 k 点的选择使用 Monkhorst-Pack 方法, k 点的取值为 $3 \times 6 \times 3$ 。在对晶体进行优化过程中时, 总能量的变化最终收敛到 1×10^{-6} eV, 与此同时每个原子的力降低到 0.1 eV/nm。

2 结果与讨论

2.1 GdTaO₄ 的结构

GdTaO₄ 为单斜结构, 空间群为 I2/A, 其晶体结构如图 1a 所示, 实验检测得到的 GdTaO₄ 的 XRD 图谱

收稿日期: 2018-04-20

基金项目: 昆明理工大学青年拔尖人才培养项目 (11504146); 国家自然科学基金 (51762028)

作者简介: 种晓宇, 男, 1989 年生, 博士, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65180653, E-mail: chongxiaoyu007@163.com

如图 1b 所示，并与理论计算值和标准谱峰进行了对比，可以看到所制备样品的 XRD 结果与理论计算值和标准谱峰完全吻合，说明所制备的 GdTaO₄ 样品纯度很高。

所制备 GdTaO₄ 样品的微观形貌如图 2 所示，可以看到，晶粒间的晶界非常明显，晶粒尺寸在 5 μm 以下。

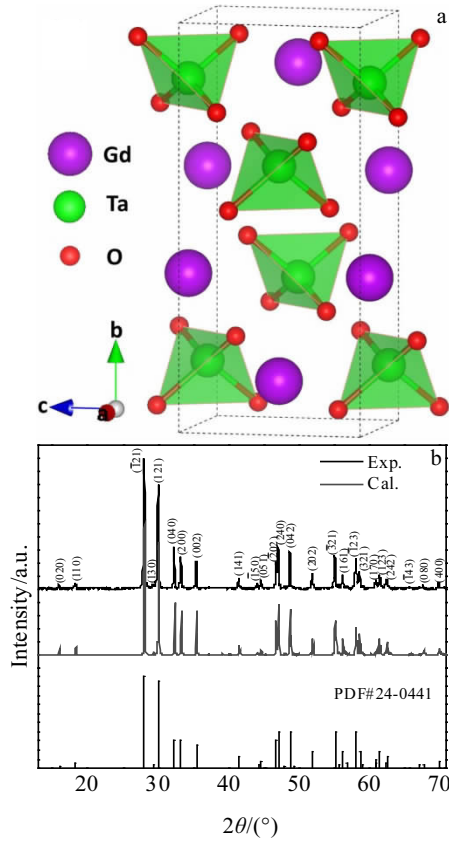


图 1 GdTaO₄ 的晶体结构及实验和计算得到的 XRD 图谱
Fig.1 Crystal structure of GdTaO₄ (a) and experimental and theoretical XRD patterns of GdTaO₄ (b)

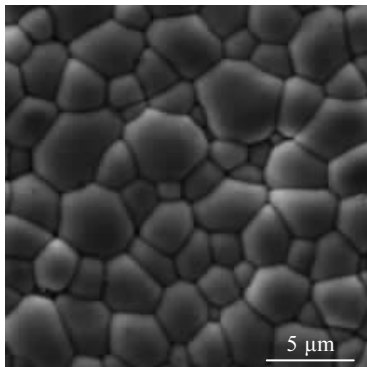


图 2 GdTaO₄ 样品的微观形貌
Fig.2 Morphology of GdTaO₄ sample

2.2 GdTaO₄ 的力学性质

实验测试得到的晶格常数 ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) 如表 1 所示，与计算所得的晶格常数值对比，可以看到，实验值与理论值较为相符。但是采用阿基米德法测得的样品密度比理论计算密度高。通过 CASTEP 软件计算弹性常数 C_{ij} 的方法是通过应力-应变函数关系，其计算结果如表 1 所示，其他力学性质可以根据 Voigt-Reuss-Hill 多晶体近似算法得到。基于弹性常数的德拜温度 (Θ_D) 由下式计算得出^[7]：

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (2)$$

其中， h 为普朗克常数， k_B 为波尔兹曼常数， N_A 为阿伏伽德罗常数， n 为每个分子中的原子数， M 为摩尔质量， v_m 为平均声速，可通过下式得到：

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3)$$

其中， v_t 和 v_l 为横波声速和纵波声速，可由弹性模量和密度 (ρ) 计算得出：

$$v_l = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (4)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (5)$$

其中， B 和 G 为计算得到的体模量和剪切模量。GdTaO₄ 的理论平均声速和德拜温度如表 1 所示。

作为潜在的结构陶瓷材料和热障涂层材料，其力学性质的各向异性对应用至关重要。但是实验样品为多晶形态，为各向异性的研究带来困难，本研究采用

表 1 GdTaO₄ 的晶格常数、密度、体积、弹性常数、体模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比、平均声速和德拜温度

Table 1 Lattice parameters, density (ρ) cell volume (V), elastic constants (C_{ij}), bulk modulus (B), shear modulus (G), Young's modulus (E), Poisson's ratio (ν), mean sounding velocity (v_m) and Debye temperature (Θ_D)								
a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	V/nm^3	
0.556 ^a	1.126 ^a	0.526 ^a	90 ^a	96.0 ^a	90 ^a	8.16 ^a	0.32730 ^a	
0.543 ^b	1.111 ^b	0.509 ^b	90 ^b	95.5 ^b	90 ^b	8.25 ^b	0.30561 ^b	
C_{11}/GPa	C_{22}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{55}/GPa	C_{66}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	
688.5	200.4	247.4	33.7	49.7	42.3	78.4	134.4	
C_{15}/GPa	C_{23}/GPa	C_{25}/GPa	C_{35}/GPa	C_{46}/GPa	B/GPa	G/GPa	E/GPa	
-16.9	88.1	-9.8	-4.4	9.1	170.6	65.9	175.1	
ν	$v_m/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Θ_D/K						
0.33	2938.4	366.2						

Note: ^a-calculated data; ^b-experimental data

计算得到单晶的弹性常数来研究 GdTaO₄ 的力学各向异性。杨氏模量 (E) 在三维空间内对方向的函数表达式为^[8]:

$$\frac{1}{E} = l_1^4 S_{11} + l_2^4 S_{22} + l_3^4 S_{33} + 2l_1^2 l_2^2 S_{12} + 2l_1^2 l_3^2 S_{13} + 2l_1^3 l_3 S_{15} + 2l_2^2 l_3^2 S_{23} + 2l_1 l_2 l_3 S_{25} + 2l_1 l_3^3 S_{35} + l_2^2 l_3^2 S_{44} + 2l_1 l_2^2 l_3 S_{46} + l_1^2 l_3^2 S_{55} + l_1^2 l_2^2 S_{66} \quad (6)$$

其中, S_{ij} 为弹性柔度常数, l_1 、 l_2 和 l_3 为方向余弦。GdTaO₄ 杨氏模量的三维曲面图如图 3a 所示, 可以看到 GdTaO₄ 的杨氏模量具有强烈的各向异性, 其沿[100]晶向的杨氏模量值 (约 620 GPa) 约为[010]和[001]方向上的 3 倍 (约 230 GPa)。进一步得到 GdTaO₄ 杨氏模量的三维曲面图在各个晶面上的二维投影, 如图 3b 所示, 可以看到杨氏模量在 (001) 和 (010) 晶面上的各向异性明显强于 (100) 和 (110) 晶面。

2.3 GdTaO₄ 的热导率

根据式 (1) 得到材料的热导率, 必须首先获得材料的等压热容 (C_p) 和热扩散系数 (α), 通过 Kopp-Neumann 准则计算得到的 GdTaO₄ 的等压热容如图 4a 所示, 并和 8YSZ 与 7YSZ 的热容进行比较^[9,10], 可以看出, GdTaO₄ 的热容明显低于 8YSZ 与 7YSZ 的热容值。实验测得的 GdTaO₄ 的热扩散系数如图 4b 所示, 其值低于文献中报道的 7YSZ^[9]和 La₂Zr₂O₇^[11]的热扩散系数值。由式 (1) 计算得到的 GdTaO₄ 的热导率如图 4c 所示, 并与其它典型热障涂层材料的热导值进行比较, 可以看出, 800 °C 下 GdTaO₄ 的热导率 (约为 1.70 W·m⁻¹·K⁻¹) 明显低于 7YSZ (约为 2.37 W·m⁻¹·K⁻¹), 8YSZ (约为 2.47 W·m⁻¹·K⁻¹) 和 La₂Zr₂O₇, 但是高于

Gd₂Zr₂O₇ 和 Ba₂ErAlO₅^[12]。另外, 在仅考虑声子-声子散射的情况下, 通过 Slack 模型可以理论预测材料的

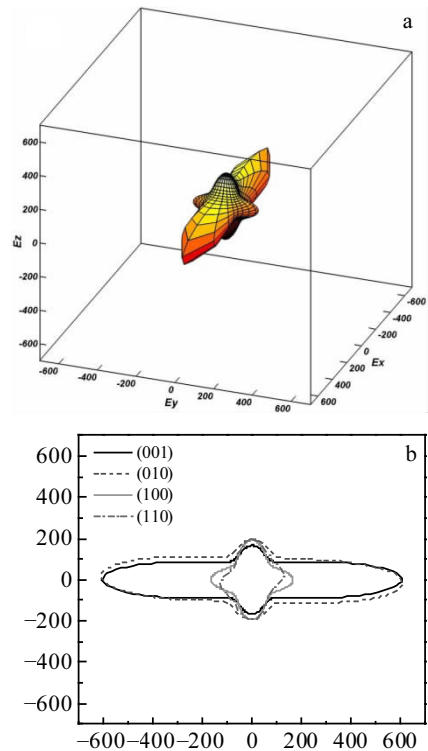


图 3 GdTaO₄ 杨氏模量的三维曲面图和 GdTaO₄ 杨氏模量在各个晶面上的投影

Fig.3 Surface contours (a) and planar projections (b) of Young's modulus for GdTaO₄

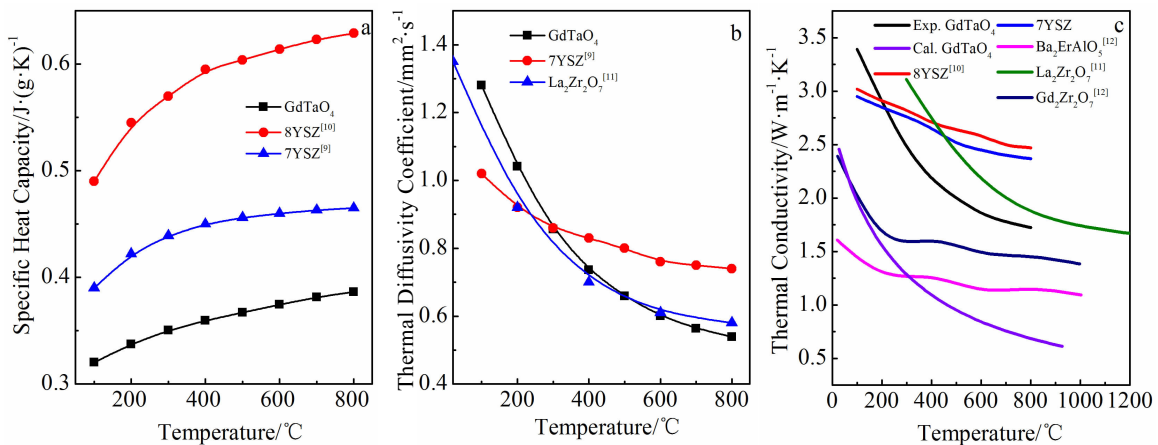


图 4 GdTaO₄ 的热容和热扩散系数随温度的变化以及实验和理论计算的 GdTaO₄ 的热导率随温度的变化

Fig.4 Temperature dependent specific heat capacity (a) and thermal diffusivity coefficient (b) of GdTaO₄; (c) temperature dependent experimental and calculated thermal conductivity of GdTaO₄^[9-12]

本征晶格热导率^[13]:

$$\kappa_{\text{ph}} = A \frac{\overline{M}\theta_{\text{D}}^3\delta^3}{\gamma^2 n^{2/3} T} \quad (7)$$

其中, \overline{M} 为平均原子质量 (kg/mol), δ^3 为平均原子体积 (m^3), T 为绝对温度, n 为单位晶胞中的原子数。 γ 为格林奈森常数, 可以通过泊松比 (ν) 计算得到, A 为与 γ 有关的系数, γ 与 A 可通过下式计算得到:

$$\gamma = \frac{9\left(v_1^2 - \frac{4}{3}v_t^2\right)}{2\left(v_1^2 - 2v_t^2\right)} = \frac{3\left(1 + \nu\right)}{2\left(2 - 3\nu\right)} \quad (8)$$

$$A(\gamma) = \frac{5.720 \times 10^7 \times 0.849}{2 \times [1 - (0.514/\gamma) + (0.228/\gamma^2)]} \quad (9)$$

通过 Slack 模型计算得到的 GdTaO_4 的本征热导率如图 4c 所示, 可以看出, 通过 Slack 模型的理论预测值明显低于 GdTaO_4 热导率的实验值。由于实验测得的 GdTaO_4 的密度比理论密度要大, 并且其等压热容 C_p 是通过 Kopp-Neumann 准则估算, 其值也明显高于 GdTaO_4 的真实热容值, 故通过式 (1) 得到 GdTaO_4 材料的热导率比其本征值偏高。

3 结 论

1) 采用固相反应法制备获得了具有单斜结构、空间群为 I2/A 的 GdTaO_4 陶瓷材料, 其晶粒尺寸小于 $5 \mu\text{m}$ 。

2) 第一性原理计算结果表明, GdTaO_4 具有较大的本征弹性模量和较强的力学各向异性, 其杨氏模量值沿 [100] 晶向约为 620 GPa, 沿 [010] 和 [001] 方向约为 230 GPa。

3) 实验测得 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 GdTaO_4 的热导率约为 $1.70 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 明显低于 7YSZ 和 8YSZ, 但高于 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

和 $\text{Ba}_2\text{ErAlO}_5$, 并且通过 Slack 模型得到的理论预测值低于其实验值。

参考文献 References

- [1] Chang Fa, Zhou Kesong, Tong Xin *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(3): 577
- [2] Kang Yongxia(亢永霞), Bai Yu(白宇), Liu Kun(刘琨) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 282
- [3] Wang J, Chong X Y, Zhou R *et al.* *Scripta Mater*[J], 2017, 126: 24
- [4] Wang J, Chong X Y, Zhou R *et al.* *Ceram Int*[J], 2016, 42(12): 13 876
- [5] Swalin R A. *Thermodynamics of Solids*[M]. New York: Wiley, 1972
- [6] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77(18): 3865
- [7] Chong X Y, Jiang Y H, Zhou R *et al.* *Comp Mater Sci*[J], 2015, 108: 205
- [8] Tian Z L, Zheng L Y, Li Z J *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2016, 36(11): 2813
- [9] Feng J, Ren X R, Wang X Y *et al.* *Scripta Mater*[J], 2012, 66(1): 41
- [10] Zhao M, Ren X R, Yang J *et al.* *Ceram Int*[J], 2016, 42(1): 501
- [11] Wan C L, Zhang W, Wang Y F *et al.* *Acta Mater*[J], 2010, 58(18): 6166
- [12] Wan C L, Qu Z X, He Y *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 2008, 101(8): 085 901
- [13] Zhou Y C, Xiang H M, Lu X P *et al.* *J Adv Ceram*[J], 2015, 4(2): 83

Synthesis, Mechanical Properties and Thermal Conductivity of GdTaO_4

Chong Xiaoyu, Wang Jun, Jiang Yehua, Feng Jing

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In order to search the more excellent thermal barrier coating materials, the monoclinic GdTaO_4 ceramics were synthesized by solid-phase reaction. The microstructure was analyzed. The results of first-principles calculations indicate that the Young's modulus along [100] crystallographic orientation is triple as large as that along [010] and [001] crystallographic orientation. The measured thermal conductivity is $1.70 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ in experiment, which is lower than the thermal conductivities of 7YSZ and 8YSZ (2.37 and $2.47 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). The GdTaO_4 is a promising thermal barrier coating material.

Key words: thermal barrier coating; rare-earth tantalite; thermal conductivity; anisotropy of mechanical property

Corresponding author: Feng Jing, Ph. D, Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65180653, E-mail: jingfeng@kmust.edu.cn