

复合钙钛矿型 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 陶瓷作为热障涂层陶瓷层材料的基础性能评价

曹毓鹏¹, 刘义², 李文辉¹, 张贺³, 宁先进⁴, 王全胜⁴, 李文斌⁵

(1. 太原理工大学 航空航天学院, 山西 太原 030024)

(2. 河钢集团有限公司, 河北 石家庄 050023)

(3. 航天科工空间工程发展有限公司, 北京 100854)

(4. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

(5. 武汉纺织大学 纺织新材料与先进加工技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430200)

摘要: 以 $BaCO_3$ 、 ZnO 、 Ta_2O_5 为原料, 采用固相反应法制备了 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT) 陶瓷材料。对 BZT 的物相结构、高温相稳定性、热导率、热膨胀系数和喷涂工艺适应性进行表征研究, 并与同类 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT)、 $Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BNT) 和 $Ba(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BST) 对比, 以评价 BZT 作为热障涂层陶瓷层材料的应用潜力。结果表明, BZT 在室温至 1500 °C 内无相变, 且经 1600 °C 长时处理 48 h 后不分解, 表现出良好的高温相稳定性; 在 1200 °C, BZT 的热导率仅为 $1.65 W m^{-1} K^{-1}$, 明显低于 BMT ($2.57 W m^{-1} K^{-1}$), BNT ($2.56 W m^{-1} K^{-1}$) 和 BST ($2.11 W m^{-1} K^{-1}$), 呈现出更好的高温隔热能力; 同时, BZT 在 200~1400 °C 内的平均热膨胀系数为 $11.3 \times 10^{-6} K^{-1}$, 高于 BNT ($10.7 \times 10^{-6} K^{-1}$) 和 BST ($8.1 \times 10^{-6} K^{-1}$); 由等离子喷涂制备的 BZT 涂层物相为单一的钙钛矿结构, 所制备的 YSZ/BZT 双陶瓷涂层间结合良好。综合考虑, BZT 陶瓷有望成为新型热障涂层的候选材料。

关键词: 热障涂层; 相稳定性; 热导率; 热膨胀系数

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0593-08

作为一种有效的热防护技术,热障涂层被广泛用于航空发动机的燃烧室、涡轮叶片等热端部件表面,达到保护热端部件、提高发动机燃气热效率的目的^[1-3]。典型的热障涂层由金属粘结层和陶瓷隔热面层组成^[3]。6%~8% Y_2O_3 (质量分数)部分稳定 ZrO_2 (YSZ), 因其优异的综合性能,是近些年来最常用的热障涂层陶瓷层材料^[4]。但随着新一代航空发动机燃气温度的不断提高,热障涂层的表面温度已超过 1200 °C。在此温度长期使用,YSZ 的物相转变和烧结问题会导致涂层的隔热性能和应变容限下降,造成涂层内部形成有害裂纹,最终加速涂层的开裂失效^[5-6]。因此,迫切需要研发具有更高耐热温度的新型热障涂层陶瓷层材料。

在目前研究的陶瓷材料中,钙钛矿结构材料 ABO_3 因 A、B 位元素丰富的可替换性使材料性能具有较大的可调控性,近年来受到热障涂层领域研究者的广泛关注^[7-10]。其中,具有复合钙钛矿结构的 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT)是目前已知氧化物中熔点最高的物质,达到了

3100 °C,远高于 YSZ 和其它如稀土锆酸盐、铝酸盐、钽酸盐等新型热障涂层候选材料^[11]。另外, BMT 具有与 YSZ 相当的热导率 ($2.5 W m^{-1} K^{-1}$, 1200 °C) 和相比于低热膨胀系数稀土锆酸盐、铝酸盐等与金属粘结层更匹配的热膨胀系数 ($9.5 \times 10^{-6} \sim 11.5 \times 10^{-6} K^{-1}$, 200~1200 °C), 以及较 YSZ (210 GPa) 更低的弹性模量 (186 GPa), 这些性质使 BMT 在热防护领域展现出了良好的应用潜力^[11]。但是在高温条件下,特别是在热喷涂制备涂层的过程中, BMT 极易出现 Mg 元素的挥发,使涂层成分偏离标准化学计量,导致具有低热膨胀系数钽酸钡相 (如 $Ba_3Ta_5O_{15}$, $6.5 \times 10^{-6} K^{-1}$) 的析出。这些杂质相在涂层中会引起较大的热失配应力,从而加速低断裂韧性 BMT 涂层 ($0.7 MPa m^{1/2}$, 仅为 YSZ 的 1/5) 在热冲击过程中的过早开裂^[12-13]。解决这一问题最切实可行的方法之一是用其他金属元素替代镁,以提高材料结构的稳定性。由于电子结构一定程度上可以反映材料结构的稳定性,故在之前的

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 国家自然科学基金 (52102073); 山西省基础研究计划青年基金项目 (20210302124660)

作者简介: 曹毓鹏,男,1992年生,博士,太原理工大学航空航天学院,山西太原 030024, E-mail: caoyupeng@tyut.edu.cn

研究中,研究者通过基于密度泛函理论的第一性原理对 Zn 替代 Mg 得到的 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) 的电子结构进行了计算,并与 BMT 对比^[14-15]。结果表明, BZT 中 Zn 的 3d 轨道与 O 的 2p 轨道可以形成杂化轨道,使 Zn 与 O 形成较强的 O-Zn-O 共价键;而在 BMT 中,由于 Mg 缺乏 d 轨道, Mg、O 间难以进行电子迁移,无法形成有效的共价键^[14-15]。因此,可以预期, BZT 将显示出比 BMT 更强的结构稳定性。然而,由于第一性原理的计算是基于基态的 (0 K),对于高温条件下 BZT 是否同样稳定尚不清楚。此外,对于影响 BZT 材料高温性能的热物理性能和抗烧结性能等性质也缺乏相关报道,这些性质将直接关系到 BZT 作为热障涂层陶瓷层的应用前景。

本实验采用固相反应法合成了 BZT 陶瓷材料,从物相结构、高温相稳定性、热导率、热膨胀系数、喷涂工艺适应性等方面对 BZT 材料进行了表征研究,并与已报道的其他同类 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT), $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BNT) 和 $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BST) 进行对比,以较为全面地评价 BZT 作为热障涂层陶瓷层材料的可行性。

1 实 验

鉴于固相反应法合成陶瓷材料具有工艺简单、周期短、产率较高等优点,以 BaCO_3 、ZnO 和 Ta_2O_5 (纯度 >99.9%, 粒度 <5 μm , 江西科泰新材料有限公司) 为原料,采用固相反应法合成 BZT 粉末。为防止粉末内部结晶水对称量精度造成影响,称量前将 3 种原料分别于 800 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h。随炉冷却后,以 100 g 为单位,按照标准摩尔比立即称取。随后,将称量好的粉末与适量无水乙醇一并装入聚氨酯球磨罐中进行机械球磨混合,球磨转速 400 r/min,球磨时长 6 h。最后,将混合均匀的浆料经旋蒸烘干后高温合成得到如图 1a 所示的 BZT 合成粉末。其中,合成温度选用 1300 $^\circ\text{C}$,保温时间 4 h,加热速率 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

将固相反应法合成得到的 BZT 粉末通过手动粉

末压片机 (天津市科器高新技术公司,型号 769YP-24B) 压制所需形状,成型压力和保压时间分别设定为 50 MPa 和 3 min。然后,对成型坯体在 250 MPa 下进行冷等静压处理 5 min (四川航空工业川西机械有限责任公司,型号 LDJ100/320-300)。最后,在大气气氛中对坯体进行无压烧结制得 BZT 块材,烧结温度 1600 $^\circ\text{C}$,保温时间 10 h。

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO MPD 型多晶 X 射线衍射分析仪 (XRD) 对 BZT 的物相结构进行扫描测定,扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度 0.269 $^\circ/\text{s}$ 。利用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 对 BZT 的组织形貌进行观测。BZT 的高温相稳定性通过高温煅烧法和差示扫描量热法 (DSC) 进行测试。其中,高温煅烧法是指对 BZT 粉末经 1600 $^\circ\text{C}$ 长时处理 48 h 后冷却到室温的物相结构进行分析;DSC 是通过德国 Netzsch 公司的 DIL 404F3 差示扫描量热仪对样品在室温至 1500 $^\circ\text{C}$ 变温条件下可能存在的可逆相变进行测试分析。BZT 的热扩散系数和热膨胀行为分别通过德国 Netzsch 公司的 LFA 427 型激光热导仪和 DIL 402C 型高温推杆式热膨胀仪进行测试。测试结果通过 $k=\alpha\rho C_p$ (α 为热扩散系数, ρ 为密度, C_p 为定压比热容) 计算获得样品的实际热导率,然后根据 $k/k_0=1-4\delta/3$ (k_0 为材料本征热导率, δ 为样品气孔率) 修正得到材料的本征热导率 k_0 ^[16-18]。

为了明确影响材料热导率变化的内在因素,采用由剑桥大学凝聚态理论研究小组开发的 CASTEP (Cambridge sequential total energy package) 软件包对 BZT 和 BMT、BNT、BST 晶体的能带结构等进行计算。参与计算的晶体结构均采用超软赝势 (ultrasoft pseudopotential) 描述离子实与价电子之间的相互作用。交换关联能、平面波截断能、布里渊区的 K 点网络以及自洽迭代精度 SCF (self-consistent field) 参照 Ning^[15] 计算 $\text{Ba}([\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x]_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 电子结构时所采用的参数,即交互关联能选用局域密度近似 LDA (local

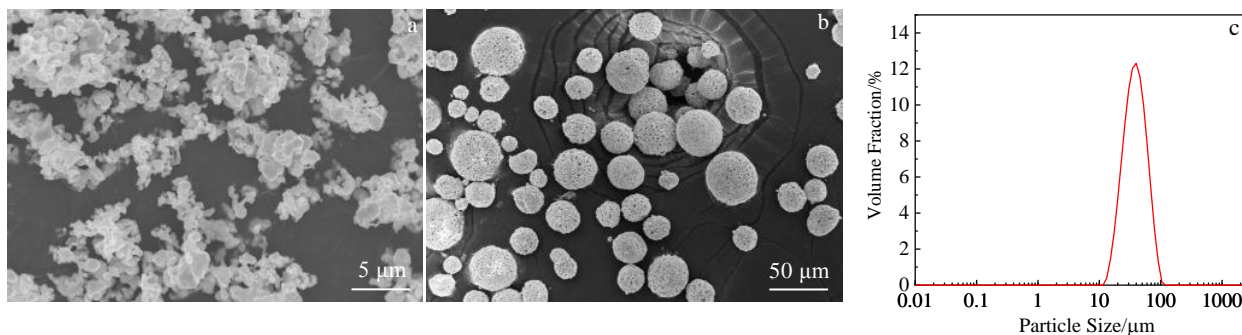


图 1 BZT 粉末表面形貌及粒径分布图

Fig.1 Morphologies and particle size distribution of BZT powder: (a) synthesis powder, (b) spraying powder, and (c) particle size distribution

density approximation) 处理, 截断能、K 点网络和 SCF 分别设置为 650 eV, 5×5×4 和 1.0×10⁻⁸ eV/atom, 参与计算的价电子为 Ba-5s²5p⁶6s², Ta-5d³6s², O-2s²2p⁴, Zn-4s²3d¹⁰, Mg-2p⁶3s², Ni-4s²3d⁸, Sr-4s²4p⁶5s²。为了确保设置参数能够获得较为精确的计算结果, 在进行各项计算前, 所有晶体模型均通过 BFGS (Broyden Fletcher Goldfarb Shanno) 算法进行弛豫优化。通过比较优化后晶体参数与实验值的差异, 判断所设置参数的可靠性。晶体优化时, 允许晶胞参数和原子位置同时被优化。具体优化收敛标准条件设置如下: 总能量变化小于 5×10⁻⁶ eV/atom, 最大压力 0.1 eV/nm, 最大压强 0.02 GPa, 最大位移 5×10⁻⁵ nm。基于优化后的结构, 对晶体的相关性质进行相关计算分析。

BZT 的喷涂工艺适应性采用美国 Praxair-TAFA 公司生产的 5500 型大气等离子喷涂设备(喷枪型号为 SG100) 进行。所用喷涂粉末表面形貌及粉末粒径如图 1b 和 1c 所示。涂层体系选用 BZT+YSZ+CoNiCrAlY 的 3 层结构, 主要喷涂参数如表 1 所示。喷涂结束后, 对涂层的物相结构和截面形貌进行观测分析以判断 BZT 的喷涂工艺适应性。

2 结果与讨论

2.1 粉末结构与相稳定性

图 2 为经 1300 °C 煅烧 4 h 的 BZT 合成粉末与经 1600 °C 热处理 48 h 后的粉末 XRD 谱图。作为对比,

BMT, BNT 和 BST 的相关 XRD 图谱也一并给出。可以看到, BZT 同 BMT、BNT 和 BST 一样, 合成粉末的 X 射线衍射峰与其标准物相特征峰高度吻合, 未观察到明显杂峰, 说明在设定煅烧合成制度下, 原材料间能够充分反应并形成稳定结构。当 BZT 合成粉末在 1600 °C 热处理 48 h 后, XRD 图谱中除超晶格衍射峰峰强略有变化外, 未出现其它杂峰, 表明在 1600 °C 下 BZT 不存在物相分解。而超晶格衍射峰峰强的变化是由于 Zn²⁺ 和 Ta⁵⁺ 在长时热处理过程中逐渐沿晶体 <111> 方向按照 (Zn²⁺: Ta⁵⁺: Ta⁵⁺: Zn²⁺: Ta⁵⁺: Ta⁵⁺....) 1:2 有序排列造成的^[19]。

由于热处理后粉末的 XRD 分析仅提供室温下的物相组成, 难以判断材料在变温条件下是否存在可逆相变, 而可逆相变往往会引发瞬时体积变化, 增大陶瓷的开裂风险, 如 ZrO₂ 的 t→m 相变。因此, 分析

表 1 大气等离子喷涂工艺参数

Parameter	CoNiCrAlY	YSZ	BZT
Current/A	550	850	800
Primary gas (Ar) flow/ cm ³ min ⁻¹	120	75	100
Second gas (He) flow/ cm ³ min ⁻¹	10	45	20
Carrier gas (Ar) flow/ cm ³ min ⁻¹	8	8	8
Powder feed/r min ⁻¹	2.0	4.0	4.0
Spray distance/mm	75	75	75

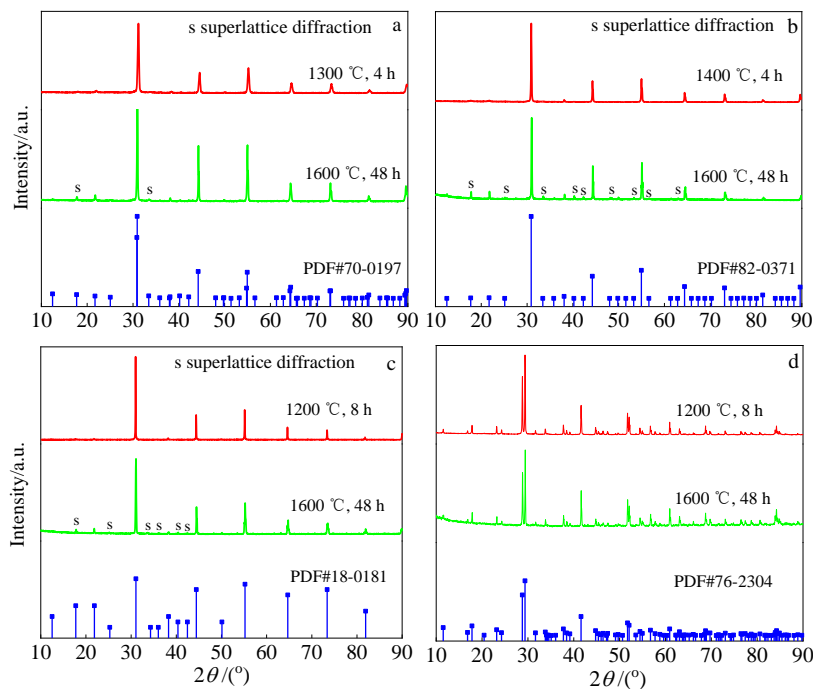


图 2 BZT, BMT, BNT, BST 粉末 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of powders: (a) BZT, (b) BMT, (c) BNT, and (d) BST

BZT 材料随温度可能存在的可逆相变很有必要。图 3a 为 BZT 的 DSC 曲线。在室温至 1500 °C 范围内, BZT 同 BMT、BNT、BST 一样, DSC 曲线(图 3b~3d)均未出现尖锐的吸热、放热峰, 说明在此温度范围内 BZT 未发生可逆相变。结合 XRD 测试结果可以推断, BZT 具有良好的高温相稳定性。

2.2 热导率

图 4 为 BZT 陶瓷的热导率曲线。可见, 与 BMT、BNT 和 BST 相比, BZT 陶瓷的热导率较低, 在 1200 °C (1473 K) 的热导率仅为 $1.65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、明显低于 BMT ($2.57 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、BNT ($2.56 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) 和 BST ($2.11 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), 呈现出优异的隔热能力, 符合热障涂层材料对于低热导率的基本要求。但值得注意的是, BZT 的热导率随温度的变化趋势与其它 3 种陶瓷

略有不同, 特别是和 BST 陶瓷相比, 2 种陶瓷热导率随温度的变化趋势完全相反。BZT 陶瓷热导率随温度的升高先下降后基本保持不变, 而 BST 陶瓷的热导率随温度的升高而持续增大。根据固体材料热传导理论可知, 造成材料热导率随温度变化的原因可归结为材料在不同温度区间内具有不同的热传导机制: 在低温段, 材料通常以声子导热为主; 而在高温段则以光子导热(辐射传热)为主^[20]。当光子导热占据主导时, 材料热导率将升高。因此, 根据图 4 可以推测, 4 种材料的光子导热能力的大小顺序为: $\text{BST} > \text{BMT} > \text{BZT} > \text{BNT}$ 。由于材料的光子导热过程可看作是光子在介质中的传播过程。材料不同的辐射传热能力代表了不同的光子传播能力, 即材料的透射率不同^[21]。因此, 4 种材料的透射率大小顺序应该为: $\text{BST} > \text{BMT} > \text{BZT} > \text{BNT}$ 。

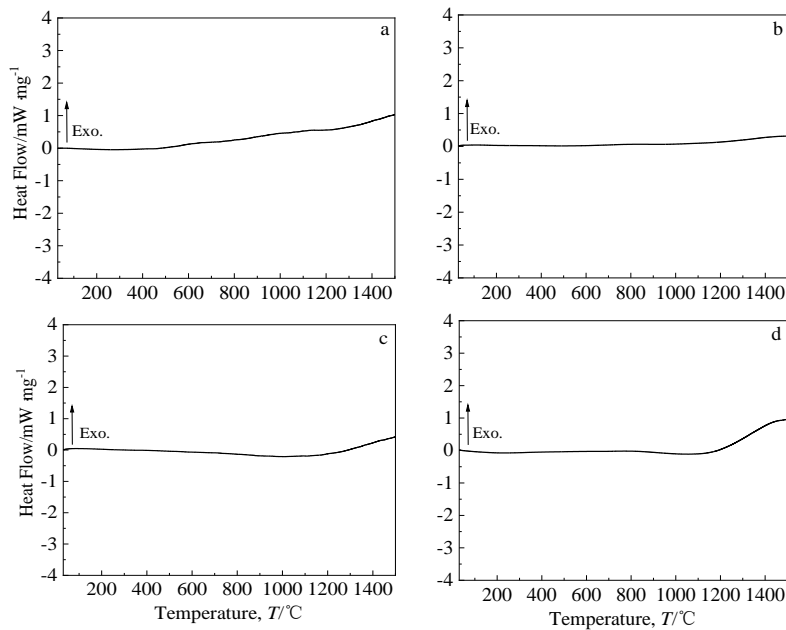


图 3 BZT, BMT, BNT, BST 粉末 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of powder: (a) BZT, (b) BMT, (c) BNT, and (d) BST

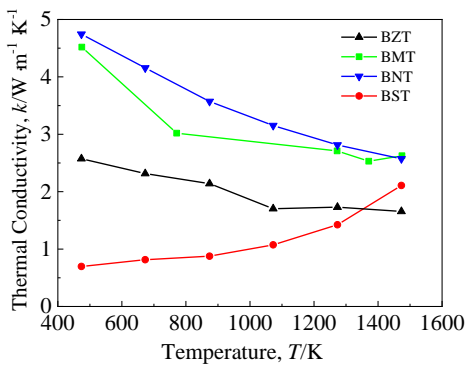


图 4 4 种陶瓷热导率曲线

Fig.4 Thermal conductivity curves of four ceramics

为了证实 BZT、BMT、BNT 和 BST 4 种材料的透射率大小顺序, 同时明确造成材料透射率不同的原因。采用第一性原理分别对 4 种材料的能带结构和光学性质进行计算。图 5 为材料能带结构图。可以看到, 4 种材料的价带和导带间均存在在能态密度为零的能量区间, 即禁带。4 种材料的禁带宽度(带隙)的大小顺序为: $\text{BST} > \text{BMT} > \text{BZT} > \text{BNT}$ 。由于材料对光的吸收需满足材料中电子从光中获得的能量超过带隙值^[22], 所以较大的带隙意味着材料对光的吸收能力较弱。由此可以判断, 4 种材料的吸收率大小顺序为: $\text{BST} < \text{BMT} < \text{BZT} < \text{BNT}$ 。

图6为经第一性原理计算得到的4种陶瓷的折射率 n 和消光系数 k 。鉴于热导率测试温度范围为 400~1600 K, 根据维恩位移定律 $\lambda T = 0.002897$ 可得, 该温度区间对应辐射峰值波长 λ 为 1.8~7.2 μm 。从图中可以看到, BZT、BMT 和 BST 在此波长范围内的折射率和消光系数均为常数, 而 BNT 的 n 和 k 随波长的变化而改变。假设入射光来自空气 (空气的 $n \approx 1$, $k \approx 0$), 由菲涅耳反射公式 (下式) 可以算得 BZT、BMT、BNT 和 BST 的反射率 R ^[23]。

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + (k_2 - k_1)^2}{(n_2 + n_1)^2 + (k_2 + k_1)^2} \quad (1)$$

其中, n_1 、 n_2 分别为空气和材料的折射率; k_1 、 k_2 分别为空气和材料的消光系数。计算结果如图7所示, BZT、BMT、BNT 和 BST 在 1.8~7.2 μm 波长范围的反射率分别为 11%、9%、64%和 4%。

由于吸收率、反射率、透射率三者之和为 1, 结合上文吸收率和反射率的大小关系, 可以确定 BZT、BMT、BNT 和 BST 的透射率大小顺序为: BST>BMT>BZT>BNT, 与由实测热导率推测的透射率大小顺序结果吻合。因此, 造成不同 B 位元素 Ba(B_{1/3}Ta_{2/3})O₃ 材料热导率随温度变化趋势不同的原因为材料能带结构中不同禁带宽度所引发的光吸收能力不同以及其本身不同的折射率和消光系数。

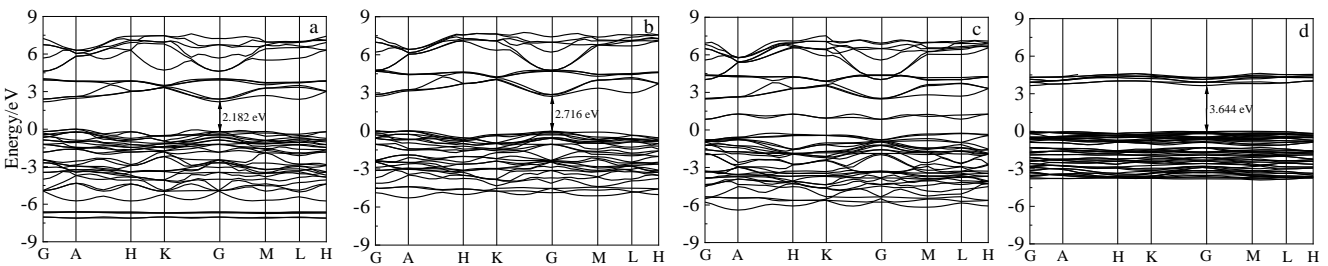


图5 BZT, BMT, BNT, BST能带图

Fig.5 Band structures of BZT (a), BMT (b), BNT (c), and BST (d)

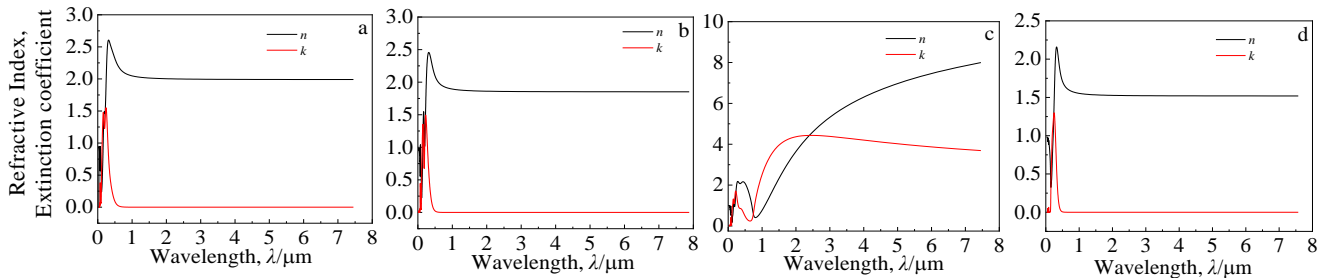


图6 BZT, BMT, BNT, BST 的折射率(n)和消光系数(k)

Fig.6 Refractive index (n) and extinction coefficient (k) of BZT (a), BMT (b), BNT (c), and BST (d)

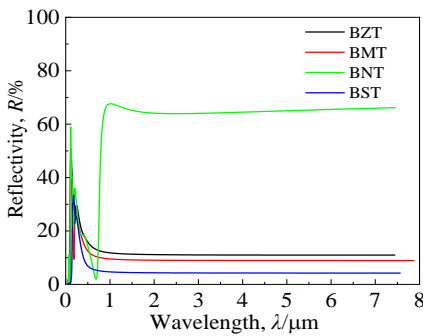


图7 BZT, BMT, BNT, BST 反射率

Fig.7 Reflectivity of BZT, BMT, BNT, and BST

2.3 热膨胀行为

图8为BZT陶瓷的热膨胀行为曲线。可以看到, 与BMT、BNT和BST类似, BZT的线伸长率 $\Delta L/L_0$ 随温度的升高呈线性增加, 说明BZT材料在测试温度区间内未发生伴随有体积变化的相变。在 200~1400 $^{\circ}\text{C}$ 内, BZT陶瓷的热膨胀系数(CTE)为 $10.3 \times 10^{-6} \sim 12.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, BMT、BNT和BST陶瓷的CTE分别介于 $10.5 \times 10^{-6} \sim 12.6 \times 10^{-6}$, $9.7 \times 10^{-6} \sim 11.6 \times 10^{-6}$ 和 $6.1 \times 10^{-6} \sim 10.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。相应的平均热膨胀系数 BZT 为 $11.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与 BMT 相当 ($11.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 且明显高于 BNT ($10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和 BST ($8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。当 BZT 用作热障涂层陶瓷层时, 其较高的 CTE 有助

于与金属粘结层形成良好的热匹配，从而减小涂层使用过程中的热失配应力。

众所周知，材料热膨胀的物理本质是质点的非简谐振动，所以热膨胀系数的大小与质点间的相互作用密切相关。质点间作用越强，热膨胀系数越小。对于 $Ba(B_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 陶瓷，质点间的作用以离子键为主，而离子键的键强可以通过离子的电负性来表示^[24]：

$$I_{X-Y} = 1 - e^{-\frac{(x_X - x_Y)^2}{4}} \quad (2)$$

其中， I_{X-Y} 表示金属离子 X 与氧离子 Y 的离子键强度， x_X 和 x_Y 分别表示 X 和 Y 离子的电负性。根据上式可看出，离子键的强度随 X、Y 电负性差值的减小而下降。因此，材料的热膨胀系数随 A、B 位离子电负性差值的减小而增大。对于 BZT、BMT、BNT 和 BST

陶瓷， Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ta^{5+} 和 O^{2-} 的电负性分别为 0.89, 1.65, 1.31, 1.91, 0.95, 1.5 和 3.44。显然，当 B 位元素是 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 时，其 A、B 位离子电负性差值相比 Mg^{2+} 时减小，而 B 位元素是 Sr^{2+} 时，A、B 位离子电负性差值增大。因此，根据离子电负性可以判断 4 种陶瓷材料热膨胀系数的大小关系为： $CTE(BST) < CTE(BMT) < CTE(BZT) < CTE(BNT)$ ，这与实验结果略有不同，这是因为在实际情况中，材料的致密度、内部缺陷、晶粒大小、晶粒取向等对热膨胀系数均会产生影响。

2.4 喷涂工艺适应性

图 9 为 BZT 喷涂态涂层表面 XRD 图谱。经 PDF 卡片比对，BZT 喷涂态涂层物相为单一的无序立方钙钛矿结构，未观察到其它杂峰。与此同时，XRD 图谱

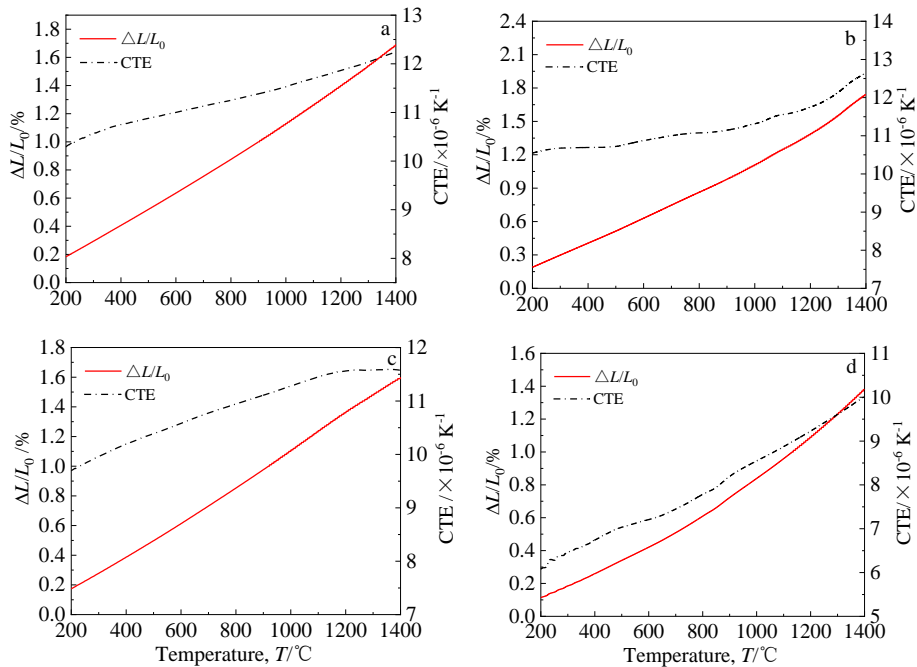


图 8 $Ba(B_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 陶瓷热膨胀行为

Fig.8 Thermal expansive behavior of $Ba(B_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics: (a) BZT, (b) BMT, (c) BNT, and (d) BST

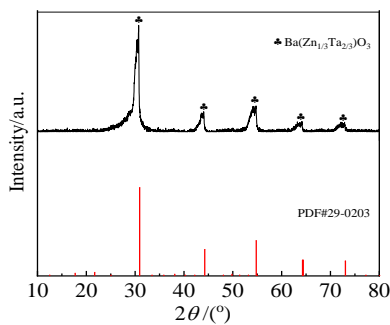


图 9 BZT 喷涂态涂层表面 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of BZT as-sprayed coating surface

中未出现超晶格衍射峰，这是因为等离子喷涂是一个即热即冷的过程，当熔融或半熔融的粉末颗粒撞击到基体时，将发生冷却速度高达 10^6 K/s 的快速冷凝，氧八面体中的 Ta^{5+} 和 Zn^{2+} 因没有足够的时间扩散而呈无序排列，无法形成超晶格衍射。此外，相比于粉末 XRD 图谱（图 2a 所示），喷涂态涂层的衍射峰明显较宽。根据谢乐公式 $D = K\lambda / B \cos\theta$ ，式中 K 为 Scherrer 常数， D 为晶粒垂直于晶面方向的平均尺寸， B 为实测样品衍射峰半高宽， θ 和 λ 分别为布拉格衍射角和 X 射线波长。可知，衍射峰半高宽与晶粒尺寸成反比例关系，所以 BZT 较宽的衍射峰意味着其晶粒尺寸较

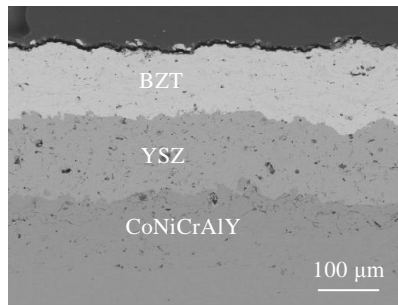


图 10 BZT 喷涂态涂层截面组织

Fig.10 Cross-section microstructure of BZT as-sprayed coatings

小。这是由于喷涂后高的冷却速度导致涂层晶粒细小且来不及长大造成的。

图 10 为 BZT 喷涂态涂层的截面组织。可以看到, BZT 涂层呈典型的等离子喷涂层状堆积特征, 且涂层内部存在孔隙和微裂纹, 这主要是由于熔融颗粒铺展时未充分搭接、喷涂过程夹杂的空气在形成涂层时未及时排出以及淬火应力较大造成的。基于图像分析, BZT 层和 YSZ 层的平均孔隙度分别为 6.8% 和 14.7%。另外, 从图中还可以观察到涂层中基体、粘结层及 BZT 与 YSZ 陶瓷层间结合紧密, 未出现开裂、孔洞或贯穿裂纹等。根据热喷涂层的粘附力或粘结强度的测试标准 ASTM C633-2013, 经测试 YSZ/BZT 双陶瓷层热障涂层的平均结合强度为 19.67 MPa。由此说明, BZT 具有较好的喷涂工艺适应性, 可以形成具有良好结合的涂层。

3 结 论

1) 由固相反应合成法制得的 Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BZT) 陶瓷材料在室温至 1500 °C 内无相变, 且经 1600 °C 煅烧 48 h 后不会发生分解, 表现出良好的高温相稳定性。

2) BZT 陶瓷材料具有优异的高温热物理性能。在 1200 °C, BZT 的热导率仅为 1.65 W m⁻¹ K⁻¹, 明显低于传统的 YSZ 材料。在 200~1400 °C 内, BZT 的平均热膨胀系数达到 11.3×10⁻⁶ K⁻¹, 可以与金属粘结层形成良好的热匹配。

3) 由大气等离子喷涂制备的 BZT 涂层具有单一的钙钛矿结构, 且涂层内部结合紧密, 呈现出良好的喷涂工艺适应性。

4) 综合考虑, BZT 陶瓷具备成为新型热障涂层陶瓷层材料的应用潜力。

参考文献 References

[1] Mondal K, Nunz L III, Downey C M *et al. Industrial and*

Engineering Chemistry Research[J], 2021, 60: 6061

- [2] Vaben R, Jarligo M O, Steinke T *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205: 938
- [3] Bakamn E, Vaben R. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2017, 26(12): 992
- [4] Padture N P, Gell M, Jordan E H. *Science*[J], 2002, 296(5566): 280
- [5] Cipitria A, Golosnoy I O, Clyne T W. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(4): 980
- [6] Miller R A, Smialek J L, Garlick R G. *Advances in Ceramics*[J], 1981, 3: 241
- [7] Ma W, Mack D E, Vaben R *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(8): 2630
- [8] Zhang Yanfei(张彦飞). *Study on Plasma Spraying Process of Rare Earth Hexaaluminate and Strontium Zirconate*(稀土六铝酸盐和锶酸锆的等离子喷涂过程研究)[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2010
- [9] Vassen R, Cao X Q, Tietz F *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 83(8): 2023
- [10] Yamanaka S, Hamaguchi T, Oyama T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 359(1-2): 1
- [11] Ma W, Jarligo M O, Mack D E *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2008, 17(5-6): 831
- [12] Peng Sen(彭森). *Study on the Modification of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Microwave Dielectric Ceramics*(Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃微波介质陶瓷改性研究)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2011
- [13] Jarligo M O, Mack D E, Vassen R *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2009, 18: 187
- [14] Shao Yating(邵雅婷), Liu Yanbo(柳彦博), Wang Quansheng(王全胜) *et al. Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 2017, 38(3): 356
- [15] Ning P F, Li L X, Zhang P *et al. Ceramics International*[J], 2012, 38(2): 1391
- [16] Leitner J, Chuchvalec P, Sedmidubsky D *et al. Thermochemical Acta*[J], 2002, 395: 27
- [17] Swalin R A. *Physics Today*[J], 1963, 16(1): 72
- [18] Chen H F, Liu Y, Gao Y F *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93: 1732
- [19] Lu C H, Tsai C C. *Journal of Materials Research*[J], 1996, 11(5): 1219
- [20] Clarke D R. *Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 163-164: 67
- [21] Kingery W D. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1955, 38(7): 251

- [22] Winter M R, Clarke D R. *Acta Materialia*[J], 2006, 54: 5051
- [23] Chern R L, Chang P H. *Journal of the Optical Society of America B*[J], 2013, 30(3): 552
- [24] Liu Ling, Wang Yinghua, Ma Zhuang *et al. Materials Letters*[J], 2015, 144: 33

Basic Performance Evaluation of Composite Perovskite $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramic as Ceramic Coating Material for Thermal Barrier Coatings

Cao Yupeng¹, Liu Yi², Li Wenhui¹, Zhang He³, Ning Xianjin⁴, Wang Quansheng⁴, Li Wenbin⁵

(1. College of Aeronautics and Astronautics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. HBIS Group Co., Ltd, Shijiazhuang 050023, China)

(3. CASIC Space Engineer Development Co., Ltd, Beijing 100854, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(5. State Key Laboratory of New Textile Materials and Advanced Processing Technologies, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT) ceramic was synthesized by a solid-state reaction method using BaCO_3 , ZnO , and Ta_2O_5 powders as the raw materials. The phase structure, high-temperature phase stability, thermal conductivity, coefficient of thermal expansion, and adaptability of spraying process of BZT were investigated and characterized, and compared with $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT), $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BNT), and $\text{Ba}(\text{Sr}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BST) to evaluate the potential application of BZT as a top coating material for thermal barrier coatings. The results indicate that no phase transition occurs during the heating from room temperature to 1500 °C, and BZT is quite stable up to 1600 °C for 48 h, without the occurrence of decomposition, showing excellent high-temperature phase stability. The thermal conductivity of BZT is only $1.65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 1200 °C, which is significantly lower than those of BMT ($2.57 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), BNT ($2.56 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and BST ($2.11 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), showing better high-temperature heat insulation ability. The average coefficient of thermal expansion of $11.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ for BZT from 200 °C to 1400 °C is higher than these of BNT ($10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) and BST ($8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). The plasma-sprayed BZT coating has single perovskite structure, and the adhesion between the layers is compact for YSZ/BZT double-ceramic-layer coatings. Therefore, BZT ceramic might be a promising candidate material for novel thermal barrier coatings.

Key words: thermal barrier coatings; phase stability; thermal conductivity; coefficient of thermal expansion

Corresponding author: Zhang He, Ph. D., Senior Engineer, CASIC Space Engineer Development Co., Ltd, Beijing 100854, P. R. China, Tel: 0086-10-68385522, E-mail: zhanghe@sina.cn