

$(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层材料力学性能研究

汪 敏^{1,2}, 赖新春¹, 杨 军², 王子媛², 潘 伟²

(1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用氧化锆、氧化镱和氧化镧固相合成法制备了 3 种不同成分的热障涂层材料 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0,0.5,1.0$), 经高温无压烧结制备出相对理论密度 $\geq 97\%$ 的力学性能测试样品。通过三点弯曲法和热机械分析法分别测试了材料的室温弯曲强度和高温杨氏模量。实验结果表明, 焦绿石结构的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和萤石结构的 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 互相掺杂形成的有限固溶体 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 具有细晶结构, 其材料的室温弯曲强度比纯 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相的有所提高, 也有利于减缓热障涂层材料在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温杨氏模量降低程度。

关键词: 热障涂层; $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; 弯曲强度; 高温杨氏模量

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-335-04

通过热喷涂方法制备的热障涂层通常含有一定量的气孔率和微裂纹, 这种疏松结构的涂层具有较低的弹性模量, 较好的服役应力容忍度, 且气孔率能降低热导率。但是随着涂层材料长期在高温环境中服役, 会发生气孔和微裂纹愈合, 晶粒长大烧结现象, 从而使得涂层的脆性增加, 气孔对于裂纹扩展的阻碍也被破坏, 促进了热障涂层的热应力失效^[1,2]。

两相复合的 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 化合物, 由于 La^{3+} 和 Yb^{3+} 的离子半径差别较大, 易形成含 Yb 的焦绿石结构的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和含 La 的萤石结构的 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 共存的共晶结构, 由于两相的相互抑制作用, 使得在高温下长时间具有良好的抗烧蚀性能。Wan^[3]等人系统研究了 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系的相组成、显微结构、室温力学性能及热学性能; Ren^[4]等人采用大气等离子喷涂方法制备了 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 热障涂层, 在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下对其进行了长时间时效, 研究表明共晶 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 组织结构具有良好的抗烧蚀性能, 高温下晶粒长大受到明显抑制, 热导率可以长期维持在 $1.32\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右, 远低于传统 YSZ 热障涂层的热导率。以上研究表明 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 热障涂层材料相比传统 YSZ 热障涂层, 更适用于在燃气轮机中长期高温服役, 具有十分光明的应用前景。由于热障涂层材料在服役过程中必须经受极其恶劣的高温及应力环境, 故研究 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 材料的强度和高温力学性能是非常必要的。本工作主要采用固相合成法制备 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 热障涂层材料, 高温无压烧结制备出致密块体, 表征不同成分材

料的力学性质。

1 实 验

实验采用的原料是氧化锆、氧化镱和氧化镧, D_{50} 小于 100 nm , 其纯度均为 99.9% 。氧化物原料使用前热处理, 将 ZrO_2 , La_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体按计量比湿混球磨, 干燥, 过 200 目($74\text{ }\mu\text{m}$)筛。模压和 200 MPa 冷等静压成形得到素坯, 将素坯在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 下无压烧结 10 h , 随炉冷却, 将块体切割成测试样品所需尺寸。

将烧结块体研磨抛光, 采用阿基米德排水法测试样品的实际密度。采用 $\text{Cu K}\alpha$ X 射线衍射(XRD)进行晶相分析, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。采用 ZEISS Ultra 55 扫描电子显微镜进行显微结构的分析。采用超声反射法, 测量纵波和横波速度计算材料的弹性模量, 由于气孔率 φ 对弹性模量影响大, 通过经验公式(1)来对测试值进行修正, 排除气孔率干扰^[5]:

$$E=E_0/(1-\varphi^{2/3})^{1.21} \quad (1)$$

测试材料的室温三点弯曲强度, 试样尺寸为 $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 40\text{ mm}$, 样品相对理论密度值都在 97% 及以上, 并对试样进行研磨、抛光和倒角, 每个样品测试 8 个及以上的数据, 求平均值, 以减少因样品测试条件不同所产生的误差。采用 Netzsch TMA402F1 测试高温杨氏模量, 样品尺寸为 $20\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times (0.6\sim 0.8\text{ mm})$, 研磨抛光, 三点弯曲形变模式, 加载正弦波调制力, 动态力振幅 $\pm 1.4\text{ N}$, 恒定静态力 1.5 N , 频率 1 Hz 。测试温度范围室温到 $1400\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速度 3

收稿日期: 2017-07-10

作者简介: 汪 敏, 女, 1985 年生, 博士生, 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908, E-mail: wangminsc@163.com

K/min。采用正弦波调制力模拟动态加载，表征材料的高温弯曲蠕变和杨氏模量。

2 结果与讨论

对固相合成的高温致密块体材料进行了 XRD 分析，结果如图 1 所示。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为焦绿石相，特征峰为 (331) 和 (511)； $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为萤石相； $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 由固溶了 Yb^{3+} 离子的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相 (α 相) 和固溶了 La^{3+} 离子的 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相 (β 相) 组成。由 XRD 局部放大图可以看出， α 相峰位比 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相峰位整体右移，是由于固溶了较小的 Yb^{3+} 离子所致，而 β 相峰位比 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相峰位整体左移，是由固溶了较大的 La^{3+} 离子所致。

通过 XRD 的峰位数据计算出固相合成的 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的各组分晶格常数，如图 2 所示。 α 相的晶格常数减小， β 相的晶格常数增加。

在室温下测试了三点抗弯强度，结果如图 3。从图中可以看出 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 的强度值比 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的强度值提高了 15% 左右，但比 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的强度值低。

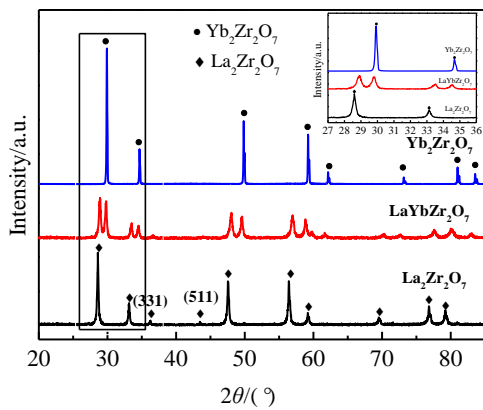


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples

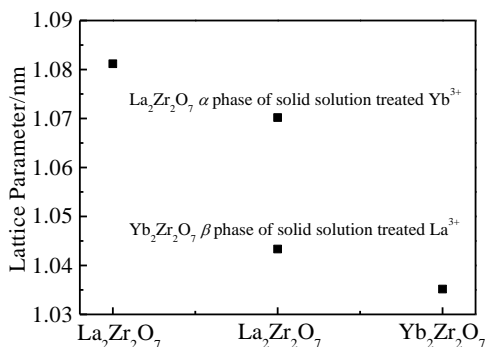


图 2 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 体系的晶格常数

Fig.2 Lattice parameter of $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

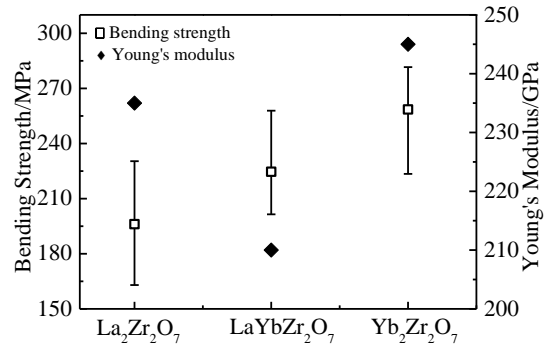


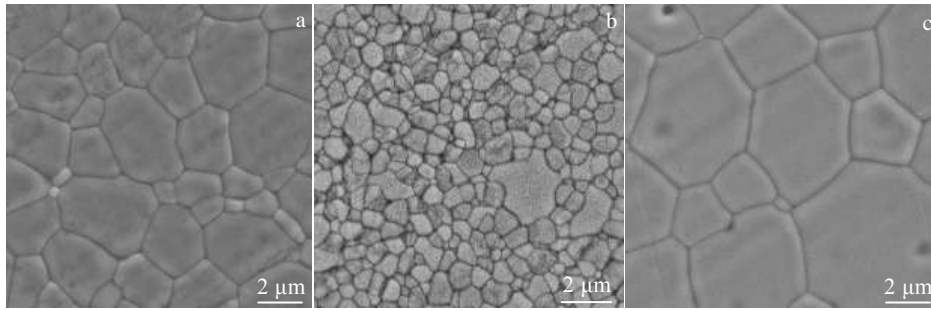
图 3 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的室温弯曲强度和杨氏模量

Fig.3 Bending strength and Young's modulus of $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ at room temperature

$\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 的杨氏模量也比 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的杨氏模量值低。

从图 4 的微观组织可以看出， $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (图 4a) 的晶粒尺寸分布在 1~5 μm ， $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (图 4c) 的晶粒尺寸主要为 5 μm 左右，而 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ (图 4b) 的晶粒尺寸主要在 1 μm 左右，除极少数晶粒长大外，尺寸较均匀，由于 α 相和 β 相在晶粒生长过程中相互抑制作用，两相都达到了一定的固溶度且含量相当，热处理过程中两相之间传质困难，造成了晶粒生长时的相互竞争和抑制^[3]。

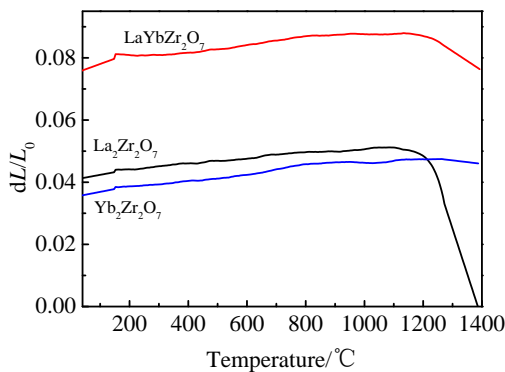
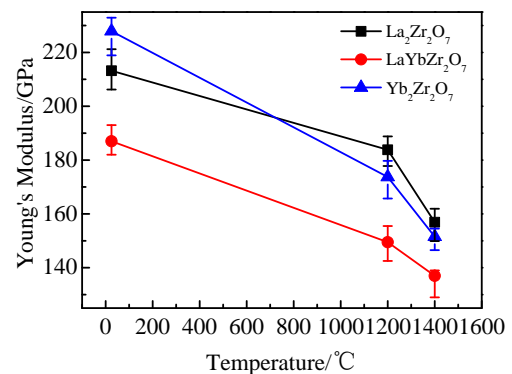
细小晶粒对于提高材料强度十分有利，故 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 材料的强度比 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料的强度有所提高，但是其强度值仍然低于 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的强度值。其原因可以归结为两个方面，第一， $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 由 α 相和 β 相组成，对于 α 相是较小半径的 Yb^{3+} 离子固溶在 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 焦绿石晶格结构中，从 La^{3+} ($r=0.116 \text{ nm}$) 和 Yb^{3+} ($r=0.0985 \text{ nm}$) 的半径值可以算出两者半径差值为 15%；且 La 元素的负电性为 1.2，Yb 元素的负电性为 1.3，相差仅为 0.1，根据 Hume-Rothery 提出的经验规则， Yb^{3+} 离子和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相形成的是置换式固溶体，晶格常数 (图 2) 计算可知 α 相晶格常数比纯 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相晶格常数值减小，产生了一定程度的晶格松弛，不利于材料弯曲强度的提高。第二， $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 材料由细小晶粒组成，形成了大量的晶界和相界，由于材料中温度和成分分布的不均匀性导致 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相和 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相的相继生成会形成大量的非共格界面在晶界和相界处，使得晶界和相界强度减弱，从而减弱弯曲强度和弹性模量。本研究测试的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 弯曲强度值比文献[6]报道值高出 30 MPa 左右，是由于本研究中 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸为 1~5 μm ，小于文献报道的 10 μm 左右。 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 材料和 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料的弯曲

图 4 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 SEM 照片Fig.4 SEM images of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (a), $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ (b), and $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (c)

强度值未见公开的文献报道。

从图 5 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的高温弹性形变量随温度变化曲线可以看出, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 在 1200 °C 左右发生了较大的弹性形变量突变, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 从 1200 °C 到 1400 °C 弹性形变量降低到零, $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 材料的弹性形变量从 1200 到 1400 °C 也降低, 但仍具有一定的弹性形变量, 两种材料都发生了高温弯曲蠕变。在高温低应力下蠕变变形机制以晶界滑移为主导^[7], 对于细小晶粒的 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 材料, 其晶界较多, 不利于抗高温蠕变性能, 但是实验结果发现 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 材料的抗高温蠕变性能仍然优于 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料。具体原因还有待深入研究 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 材料和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料的高温蠕变机制。

三点弯曲法测试的室温到 1400 °C 杨氏模量结果如图 6。其室温杨氏模量比超声反射法测量的结果 (图 3) 低, 是由于超声反射法测试的杨氏模量是经过气孔率修正后的值, 即材料的本征杨氏模量值; 且超声反射法测量的弹性模量的相对误差可达到 0.01%^[8], 图 3 中杨氏模量的误差棒太短而不能显示, 然而三点弯曲法测试杨

图 5 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的高温弹性形变量随温度的变化Fig.5 Variation of high temperature elasticity deformation vs temperature of $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 图 6 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的高温杨氏模量Fig.6 High temperature Young's modulus of $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

氏模量值的误差较大, 图 6 中可以显示出清晰的误差棒。

从图 6 可以看出材料的杨氏模量都随温度的升高而降低, 室温升温到 1400 °C, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 的杨氏模量分别降低了 26.4%, 33.5% 和 26.7%。1200 °C 升温到 1400 °C, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 的杨氏模量分别降低 14.6%, 12.8% 和 8.4%, 发现 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 在 1200 °C 升温到 1400 °C 的高温杨氏模量值降低程度最小, 具有更好的高温弹性模量性能, 更适合于作为高温热障涂层材料。

3 结 论

1) 测试了 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.5, 1.0$) 材料的室温弯曲强度, $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 的弯曲强度值比纯 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的弯曲强度值有所提高。

2) 热机械分析法测试了 $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.5, 1.0$) 材料的高温杨氏模量。发现细晶共晶结构的 $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$ 材料在 1200 到 1400 °C 的高温杨氏模量值降低最少, 是更具有潜质的热障涂层材料。

参考文献 **References**

- [1] Evans A G, Mumm D R, Hutchinson J W *et al. Prog Mater Sci*[J], 2001, 46: 505
- [2] Choi S R, Zhu D M, Miller R A *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2005, 88 (10): 2859
- [3] Ren X R, Wan C L, Zhao M *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015(35): 3145
- [4] Ren X R, Zhao M, Wan C L *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2015, 98(9): 2836
- [5] Ma Z Y, Zhao Y, Luo Z B *et al. Ultrasonics*[J], 2014, 54: 1005
- [6] Yoshinori M, Masaru Y, Ken H *et al. Solid State Communications*[J], 1997, 104(6): 341
- [7] Roger C, Terence G L. *Journal of Materials Science*[J], 1983(18): 1
- [8] Asmani M, Kermel C, Leriche A *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2001, 21: 108

Mechanical Properties of $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coatings

Wang Min^{1,2}, Lai Xinchun¹, Yang Jun², Wang Ziyuan², Pan Wei²

(1. Science and Technology on Surface Physic and Chemistry Laboratory, Mianyang 621908, China)

(2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.5, 1.0$) thermal barrier coating materials of three different components were prepared by a solid state synthesis method using zirconia, ytterbium oxide and lanthanum oxide. The relative theoretical densities are above 97% for all samples, which were prepared by pressureless sintering for mechanical properties test. The room temperature bending strength and high temperature Young's modulus of the materials were tested by a three-point bending method and a thermomechanical analysis method, respectively. The results show that $\text{LaYbZr}_2\text{O}_7$, which is a finite solid solution consisting of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -based pyrochlore and $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -based fluorite with fine grains, has improved room temperature bending strength compared with pure $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. It also benefits the high temperature Young's modulus above 1200 °C.

Key words: thermal barrier coating; $(\text{La}_x\text{Yb}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; bending strength; high temperature Young's modulus

Corresponding author: Pan Wei, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, E-mail: panw@mail.tsinghua.edu.cn