

# 热障涂层用 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末研究进展

王璟 白书欣 张虹 张长瑞

(国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

**文 摘** 介绍了  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的结构及作为热障涂层材料的热力学性能;综述了国内外制备  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末的方法及其工艺对产物性能的影响;论述了  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  用作热障涂层的优缺点和有待解决的问题。

**关键词**  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , 热障涂层, 热物理性能, 制备方法

## Progress in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coatings

Wang Jing Bai Shuxin Zhang Hong Zhang Changrui

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract** In this paper, the structure, thermal and mechanical properties of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  are introduced, the techniques for synthesis of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , the effect of process parameters on the characteristics of powder are summarized. The advantages and existing problems of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  for thermal barrier coatings are reviewed in the end.

**Key words**  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , Thermal barrier coatings, Thermal and mechanical property, Synthesis

### 1 引言

随着航空燃气轮机向高流量比、高推重比、高进口温度的方向发展,燃烧室中的燃气温度和压力不断提高。为适应这一恶劣的工作环境,发展了热障涂层(TBCs)。典型的TBC材料是氧化钇稳定氧化锆(YSZ),具有高韧性、高强度、线胀系数大、工艺成熟和价格便宜等优良特性,在燃气轮机方面已经大量使用。缺点是YSZ在1170℃以上容易发生相变和烧结。研究能替代YSZ在更高温度下使用的TBC材料是今后研究工作的重点。锆酸镧( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ )密度6.05 g/cm<sup>3</sup>,线胀系数 $9.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ ,熔点2300℃,并具有非常高的结构稳定性、良好的抗烧结性能和较低的热导率[1.56~1.6 W/(m·K)],是一种前景良好的高温TBC材料<sup>[1~3]</sup>。本文介绍了 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的结构、性能与制备,综述了近年来 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉末的研究进展及发展趋势。

### 2 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的结构与性能

#### 2.1 晶体结构

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型二元金属氧化物,晶体结构与烧绿石相同,属立方晶系<sup>[4]</sup>。烧绿石结构(P-

结构)可以看成是由缺少1/8格位氧的萤石结构(F-结构)衍生而来的(图1)。

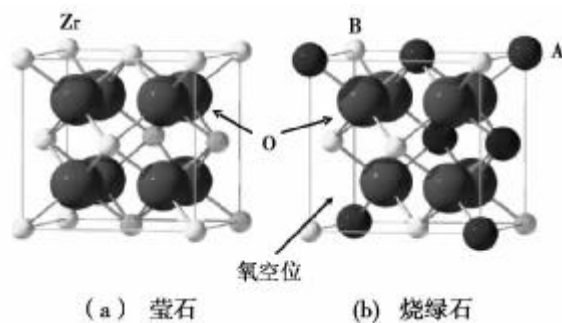


图1 萤石和烧绿石结构示意图

Fig.1 Unit cell of  $\text{ZrO}_2$  has fluorite structure and  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  has pyrochlore structure

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶格的包容性很强,La和Zr的摩尔比在0.87~1.15都不会影响P-结构。P-结构在热力学上比F-结构稳定,但升高温度可能导致P-结构向无序化F-结构的转变。L. Minervini<sup>[5~6]</sup>采用原子模拟法计算了 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 中的无序化转变温度 $T_i$ 与A、B阳离子半径的关系。发现在稳定的 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$

收稿日期:2008-10-18

作者简介:王璟,1982年出生,博士研究生,主要从事高温热结构及热防护的研究。E-mail: jingwang@nudt.edu.cn

型结构中,  $A^{3+}$  与  $B^{4+}$  的半径比越小, 发生转变所需要的能量就越少,  $T_t$  就越低,  $Nd_2Zr_2O_7$ 、 $Sm_2Zr_2O_7$ 、 $Gd_2Zr_2O_7$  的  $T_t$  分别为 2 573、2 273、1 803 K。而  $La_2Zr_2O_7$  发生有序 - 无序转变时的能量变化很大, 使得  $La_2Zr_2O_7$  在熔化之前都不会发生相变, 表现出良好的稳定性。如果用离子半径比  $Zr^{4+}$  更小的离子, 如  $Ti^{4+}$  或  $Mo^{4+}$ , 取代  $Zr^{4+}$ , 也有利于提高有序向无序的  $T_t$ , 从而改善其结构的稳定性。

## 2.2 热物理性能

Clarke<sup>[7]</sup> 认为最低热导率 ( $k_{min}$ ) 是选择 TBC 材料的首要依据。根据最低热导率计算公式可得  $La_2Zr_2O_7$  的  $k_{min} = 1.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[8]</sup>, 比  $ZrO_2$  的  $[2.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$  要低得多, 与实验结果  $[1.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ <sup>[9]</sup> 较接近。

$La_2Zr_2O_7$  晶格的包容性很强, 并且通过合适的离子掺杂可以有效改变材料的热导率、比热容和线胀系数<sup>[10~11]</sup>。R. Vassen 等人<sup>[12]</sup> 研究了 Nd、Dy、Sm、Gd、Eu、Hf、Ce、Ta 等元素掺杂对  $La_2Zr_2O_7$  的热学性质的影响, 结果见表 1。

表 1 不同离子掺杂对  $La_2Zr_2O_7$  块体材料热学性质的影响

Tab.1 Thermal properties of  $La_2Zr_2O_7$  substituted by different ions

材料	线胀系数 (1000℃) / $10^{-6}\text{K}^{-1}$	热导率 (800℃) / $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	定压比热容 (1000℃) / $\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1}$
8YSZ	11.0	2.12	0.64
$La_2Zr_2O_7$	8.9~9.1	1.60	0.54
$La_{1.4}Nd_{0.6}Zr_2O_7$	8.7	1.36	0.56
$La_{1.4}Gd_{0.6}Zr_2O_7$	9.3	0.91	0.47
$La_{1.4}Eu_{0.6}Zr_2O_7$	9.3	1.15	0.57
$La_{1.7}Dy_{0.3}Zr_2O_7$	8.9	1.51	0.47
$La_2Zr_{1.8}Ta_{0.16}Zr_2O_7$	8.7	1.41	0.47
$La_{1.92}Ca_{0.08}Zr_2O_7$	8.8	2.30	0.47
$La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$	9.5	0.52	0.39
$La_2(Zr_{0.3}Ce_{0.7})_2O_7$	10.1	0.83	0.49

在  $La_2Zr_2O_7$  中, 掺杂离子半径比  $La^{3+}$  小的元素 A 或离子半径比  $Zr^{4+}$  大的元素 B, 均可使氧空位缺陷增多, 导致由于氧空位引起的声子散射增强, 从而降低热导率, 半径差别越大效果越明显。除 Ca 外, 其他离子部分取代 La, 均能使热导率降低, 特别是  $La_{1.4}Gd_{0.6}Zr_2O_7$  的热导率只有  $0.9 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 比  $La_2Zr_2O_7$  降低了 42%, 比 8YSZ 低 57%。NASA 实验室的

Narottam 等<sup>[13]</sup> 制备了稀土 Yb 和 Gd 固溶掺杂的  $La_{1.7}Yb_{0.3}Zr_2O_7$  和  $La_{1.7}Gd_{0.15}Yb_{0.15}Zr_2O_7$  TBC 陶瓷材料, 其热导率较  $La_2Zr_2O_7$  降低了 30% 以上。在满足电荷平衡的前提下, 用  $Ce^{4+}$  取代  $La^{3+}$  会增加  $La_2Zr_2O_7$  晶体中的缺陷, 可使  $La_{1.94}Ce_{0.28}Zr_2O_{7.47}$  的热导率从掺杂前的  $1.81 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  降至  $1.75 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[14]</sup>。并且  $Ce^{4+}$  的离子半径和相对原子质量比  $Zr^{4+}$  的大很多, 因此用  $Ce^{4+}$  取代  $La_2Zr_2O_7$  中的  $Zr^{4+}$  同样可降低材料的热导率,  $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$  的热导率只有  $0.52 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  (1 000℃)。Dy 和 Ce 复合掺杂可进一步降低  $La_2Zr_2O_7$  的比热容和热扩散系数,  $La_{1.7}Dy_{0.3}(Zr_{0.8}Ce_{0.2})_2O_7$  的热导率较  $La_2Zr_2O_7$  降低近 30%, 室温下仅有  $1.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[15]</sup>。除了由于氧空位增多导致声子的散射增强外,  $La_{1.7}Dy_{0.3}(Zr_{0.8}Ce_{0.2})_2O_7$  具有比  $La_2Zr_2O_7$  更低热导率的另一个因素是由于置换阳离子导致的声子散射。声子的平均自由程 ( $l$ ) 反比于固溶原子原子量与主原子 (Zr) 原子量 (91) 的差的平方。  $La_2Zr_2O_7$  中的固溶原子为 La, 掺杂原子 Dy 和 Ce 后, 固溶原子的原子量增大, 导致  $l$  减小, 声子散射增强。

A—O 键能低于 La—O 或 B—O 键能低于 Zr—O 键能均有利于提高  $La_2Zr_2O_7$  的线胀系数。稀土元素的 R—O 键中, La—O 键能最高, 因此其他元素掺杂均可增大线胀系数, 但效果有限。Ce—O 键的强度非常低, 因此用 Ce 取代 Zr 或 La 均可显著增大线胀系数<sup>[13,16]</sup>。温度 300℃ 以上,  $La_{1.7}Dy_{0.3}(Zr_{0.8}Ce_{0.2})_2O_7$  的线胀系数 (约  $10.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) 高于 8YSZ 的线胀系数 (约  $10 \times 10^{-6}/\text{K}$ )。文献 [17] 报道了 La - Ce - Zr - O 复合氧化物粉末的热物理性能, 认为氧化铈的添加可提高  $La_2Zr_2O_7$  的线胀系数。当  $CeO_2$  的添加量为 8% (质量分数) 时, 复合粉在室温到 1 000℃ 的线胀系数达到  $12.129 \times 10^{-6}/\text{K}$ , 更加接近于镍基金基体的线胀系数。

## 2.3 力学性能

$La_2Zr_2O_7$  的剪切模量和弹性模量在  $A_2Zr_2O_7$  ( $A = La, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) 中是最大的, 分别为 110 和 270 GPa, 泊松比为 0.28, 德拜温度为 575 K 左右, 弯曲强度为 172 MPa<sup>[18~19]</sup>。高弹性模量对提高材料的断裂韧度和抗热震性能不利, 因此  $La_2Zr_2O_7$  作为 TBC 材料的一个最大不足即断裂韧度太低。当  $La_2Zr_2O_7$  晶粒尺寸在微米量级时, 断裂韧度比 8YSZ 低约 40%。目前的研究工作主要是通过纳米化和化合物掺杂来提高块体材料的断裂韧度。在陶瓷材料中, 当晶粒尺寸减小到纳米尺度, 在远低于熔点的温度下也

能表现出韧度<sup>[20]</sup>。如表 2 所示, 纳米  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  块体材料的断裂韧度较  $\text{m-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  显著增大, 同时线胀系数也提高了约 5%, 这对改善  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  与高温合金热膨胀行为的匹配非常有利。Dy、Ta、Ca 的取代产物的相对密度大, 其弹性模量和热导率比其他取代产物的高, 因此对提高断裂韧度不利。

表 2 纳米  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、微米  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  及 8YSZ 块体材料的力学性能比较<sup>[21]</sup>

Tab. 2 Comparison of mechanical properties of  $\text{n-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{m-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and 8YSZ<sup>[21]</sup>

材料	维氏硬度 /GPa	断裂韧度 /MPa·m <sup>1/2</sup>	线胀系数(200~1 000℃) /10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
$\text{n-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	7.41 ± 0.19	1.98 ± 0.07	9.6 ± 0.4
$\text{m-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	8.47 ± 1.18	1.40 ± 0.23	9.1 ± 0.4
8YSZ	8.23 ± 0.64	1.80 ± 0.12	11.0 ± 0.4

J. Y. Li 等人<sup>[21~23]</sup>研究了添加  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)、8YSZ 对  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的断裂韧度和线胀系数的影响, 并讨论了不同材料的增韧机制。发现: 随添加量的增大, 基体晶粒尺寸明显减小, 在线胀系数几乎不变的同时断裂韧度显著提高, 并且断裂方式由沿晶断裂变为穿晶断裂。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 - 10\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 - 10\text{YAG}$  及  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 - 5 - 8\text{YSZ}$  的断裂韧度分别由添加前的 1.40 MPa·m<sup>1/2</sup> 增加至 1.98、1.93、(1.88 ± 0.30) MPa·m<sup>1/2</sup>, 达到甚至超过了 8YSZ 致密陶瓷的断裂韧度 [(1.80 ± 0.12) MPa·m<sup>1/2</sup>]。

## 2.4 热稳定性

材料在高温下的氧化、烧结和化学反应都会影响涂层的使用寿命。P - 结构氧化物的氧离子导电性取决于阴离子(氧离子)无序的程度<sup>[24]</sup>。在 P - 结构中, 阳离子无序化会促使原来不等价的 3 个氧格位 48f、8b 和 8a 趋于等价, 即阴离子无序的发生。阴离子无序化难度越大, 氧离子的传导就越困难。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ga}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的无序阴离子对生成能的计算值分别是 6.4~7.2、5.6~6.4、4.8~5.6 eV, 所以  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  基本上是氧离子导电的绝缘体, 而  $\text{Ga}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  却是良好的氧离子导体。

阴离子无序化难度的降低, 不仅会提高氧离子的扩散速率, 同时也会增大烧结速率, 比如: 在 1 400℃ 保温 15 h 后,  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Zr}_2\text{O}_7$  的致密度增大 5.8%, 而  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的仅增大 3.4%。因此, 为了进一步降低氧透过率和烧结速率, 应该避免氧离子缺陷的形成, 降低阳离子的无序度, 途径是增大  $\text{A}^{3+}$  与  $\text{B}^{4+}$  的半径

比。

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的结构非常稳定, 但与其他材料的化学相容性较差。 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 1 400℃ 长时间煅烧会发生化学反应, 生成钙钛矿型  $\text{LaAlO}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ 。W. Ma 等<sup>[25]</sup>详细研究了  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  (LC) 与 8YSZ、8YSZ 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、LC 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间的化学相容性。发现在 1 300℃ 以下, LC 与 8YSZ、8YSZ 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间没有反应发生。但 LC 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  经 1 250℃ 煅烧 24 h, 生成  $\text{LaAlO}_3$  和  $\text{CeO}_2$ 。 $\text{MoSi}_2$  与  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  在 1 200℃ 不会发生反应, 但  $\text{MoSi}_2$  的氧化产物  $\text{MoO}_3$  会与  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  反应生成  $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$  和  $\text{ZrO}_2$ 。 $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1 200℃ 下常压焙烧 1 h 即可得到正铌酸镧 ( $\text{LaNbO}_4$ )。 $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在 1 300℃ 高温下生成铬酸镧 ( $\text{LaCrO}_3$ )<sup>[26]</sup>。高反应活性对  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  涂层的高温稳定性不利, 因而限制了其在钨、铌等难熔金属上的直接使用。

## 3 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体的制备

超微粉体的制备方法分物理法和化学法。稀土锆酸盐大多采用化学法制得, 包括: 固相反应法、自蔓延燃烧法、化学共沉淀法、溶胶凝胶法、溶胶凝胶自蔓延燃烧法、水热法等。按照物质的原始状态分类, 前面两种制备方法属于固相法, 后面四种属于液相法。其中液相合成法是目前应用最为广泛的方法, 它可以精确控制化学组成, 容易添加微量有效成分, 制成多种成分均匀的超微粉体。

### 3.1 固相反应法

固体之间的接触面是影响固相反应速率的主要因素之一。粉末粒径越小、接触面越大, 则反应速率越快。在合成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  时, 为提高固相反应的速率,  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  按化学计量比混合后, 需要经过长时间研磨。此外, 由于各组分氧化物的反应活性都不高, 反应物和产物晶体结构的差异较大, 使得固相反应法制备单相烧绿石结构  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的煅烧温度非常高, 在 1 450℃ 以上, 且反应时间较长<sup>[27~28]</sup>。文献[29]报道了一种改进的固相反应法, 即在反应物中添加  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 低温分解得到 KCl, 熔融的 KCl 可明显降低反应的活化能, 从而大大降低焙烧温度和时间, 反应物在 900℃ 保温 10 h 即可得到粒径在 20~40 nm, 比表面积为 11.33 m<sup>2</sup>/g 的单相  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  纳米粉末。

固相反应法中反应物的混合不可能做到微观均匀, 并且温度再高也不能避免各组分高温扩散反应速度不一的缺点, 造成成分偏析, 微观组织不均匀。此外高温煅烧造成产物粉体颗粒大、团聚严重等不足也是制约固相反应法发展的一个因素。

### 3.2 沉淀法

沉淀法是液相化学合成金属氧化物超微粉体常用的方法之一。包括共沉淀法和均匀沉淀法。在共沉淀法中,让溶液内的多种离子同时沉淀是相当困难的。为了避免分别沉淀的倾向,可以提高沉淀剂的浓度,再倒入金属盐溶液,从而使溶液中所有的金属离子同时满足沉淀条件。以氨水作沉淀剂制备  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  时,溶液的 pH 值应在 10 以上。热处理后,氢氧化物分解,生成无定形的混合氧化物,900℃ 晶化得到复合氧化物,1 200℃ 直接转变为单一的烧绿石相,而无其他过渡相<sup>[14~15]</sup>。利用共沉淀法制备的  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末在高于 1 400℃ 煅烧后,流动性显著改善,可直接用于等离子喷涂<sup>[30]</sup>。

在均匀沉淀法中,加入到溶液中的沉淀剂不立刻与沉淀组分发生反应,而是通过化学反应在整个溶液中均匀地析出构晶离子,并使沉淀在整个溶液中缓慢、均匀地析出。与共沉淀法相比,后者更容易得到颗粒均匀、致密的沉淀物。均匀沉淀法中最常采用的沉淀剂是尿素  $(\text{NH}_2\text{CONH}_2)$ <sup>[31]</sup> 和胍  $[(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ <sup>[19]</sup>,经过水解反应得到  $\text{OH}^-$ 。Y. Matsumura 等<sup>[32]</sup> 采用胍做沉淀剂,通过控制溶液温度和 pH 值,成功制备出粒度均匀、平均粒径为 8 nm,并且烧结活性较固相反应法和溶胶-凝胶(Sol-Gel)法都有提高的

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末。

沉淀法能很好地克服固相合成法的缺点,反应温度较低、过程简单、成本低,适合工业化生产。并且粉末性能重复性高<sup>[33]</sup>。但沉淀物在洗涤、过滤和干燥时容易团聚,导致颗粒半径偏大。在干燥之前用适量的有机醇类溶剂对沉淀物进行分散处理,可防止干燥过程中颗粒的团聚,使粉体比表面积显著提高。

### 3.3 Sol-Gel 法

Sol-Gel 法可以制备组成均匀且粒径可控的球形氧化物粉末。K. Hiroyasu 等<sup>[34]</sup> 采用乙酰丙酮镧、乙酰丙酮锆为起始物,通过在 810 和 1 000℃ 以上温度煅烧干凝胶产物,可先后得到萤石结构  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  和晶形生长良好的烧绿石结构  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。

金属有机前驱体或金属醇盐种类少而且价格昂贵,因此不能普遍使用。1967 年, M. P. Pechini 发明了一种用柠檬酸盐合成纳米粉末的方法,即改进型 Sol-Gel 法或称为 Pechini 法<sup>[35]</sup>。该方法以柠檬酸  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$  或硬脂酸  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})$  作为络合剂,先与金属离子形成络合物,使之成为可溶性的产物,然后加入乙二醇  $(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH})$  与络合物发生酯化反应生成黏稠的 Gel, Gel 干燥、热处理后就生成了纳米粉末。反应过程见图 2。

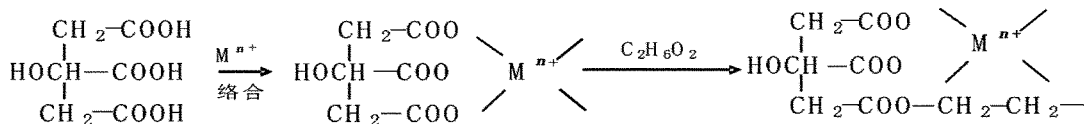


图2 Pechini 法合成纳米粉末的反应过程,  $\text{M}^{n+}$  为金属离子

Fig.2 Synthetic process of nano powder by Pechini method with metallic ions in  $\text{M}^{n+}$

此法可以把各种金属离子均匀地分布在凝胶中,从而显示出 Sol-Gel 法最基本的优越性。K. K. Rao 等<sup>[36]</sup> 采用这种方法在 500℃ 即得到粒径为 1.5 nm 的  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末,但晶型很不完整。随焙烧温度的提高,粉末直径从 1.5 nm 增加到 10 nm,800℃ 后保持不变。

文献[37]报道了一种利用改进的 Pechini 法制备  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末的研究工作,这种方法不需要使用凝胶催化剂。其基本原理是:金属醇氧化物直接与水反应形成含有  $-\text{OH}$  基的金属醇氧化物  $\text{M}(\text{OH})_x(\text{OR})_{n-x}$  和  $\text{M}(\text{OH})_n$ ,并释放出醇类,  $\text{M}(\text{OH})_n$  再发生缩聚反应得到稳定的透明溶胶体系。溶胶经陈化,胶粒间缓慢聚合,形成三维空间网络结构的凝胶。水是缩聚反应的产物,因此水的用量是影响凝胶形成速率的最主要因素。

Sol-Gel 法制备纳米陶瓷粉末的优势是:粉末粒径小、分布窄(一般在 20 ~ 30 nm 之间),产品纯度高、各种成分在原子级别上均匀分布,烧成温度低至 973 K<sup>[38]</sup>。缺点是周期长、成本较高、粉体容易团聚,不易干燥,并且在粉末的焙烧过程中有机物对环境有污染,因此很难用于大批量生产。

### 3.4 自蔓延燃烧法

自蔓延燃烧技术于 1967 年由苏联的 Merzhanov 等人提出,是利用反应物之间高化学反应热的自加热和自传导作用来合成材料的一种技术<sup>[39]</sup>。J. Nair<sup>[33]</sup> 通过加热金属硝酸盐和尿素的混合物,使其燃烧直接合成烧绿石结构  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  超细粉末,产物的比表面积为 6  $\text{m}^2/\text{g}$ 。由于凝胶中的  $\text{NO}_3^-$  具有氧化性,使处于凝胶结构中的  $\text{NO}_3^-$  与  $-\text{COO}_2$  在一定温度

下发生原位氧化-还原反应而引发低温自蔓延燃烧, 伴随的放热使金属离子发生固相反应直接形成所需的烧绿石晶体结构。这种方法突出的优点是产物无需后续的热处理, 避免了粉料在高温焙烧时发生硬团聚。这一系列反应放出的热量很高, 但是持续时间很短, 因此产物的晶型结构不十分完整, 并且粉料的烧结活性很大, 在 1 200℃ 煅烧 4 h 后, 粉体比表面积几乎降为 0。

溶胶凝胶自蔓延燃烧合成也称低温燃烧合成, 是 20 世纪 90 年代发展起来的纳米材料制备新方法。这种方法既保持了湿化学法中原子水平均匀混合的优势, 又利用反应体系自蔓延高温燃烧法的特性, 在数分钟内结束反应, 直接得到所需的纳米陶瓷粉体。J. Nair<sup>[33]</sup> 采用溶胶凝胶自蔓延燃烧法, 以柠檬酸作为络合剂, 将干凝胶在空气中加热使其发生自蔓延燃烧, 形成灰棕色疏松粉末状前驱体, 将前驱体粉末在 900℃ 以上焙烧, 最终得到晶型完整的烧绿石结构  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末。粉末的比表面积 ( $13.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 大大高于自蔓延燃烧法, 并且烧结活性有所降低。Tong Y. P. 等人<sup>[40]</sup> 用硬脂酸作为络合剂, 与硝酸盐反应得到透明溶液, 将溶液在空气中点燃, 并将燃烧产物在 900℃ 焙烧 5 h 同样可得到单一相组成的超细  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末, 粒径约 10 nm, 比表面积为  $17.11 \text{ m}^2/\text{g}$ 。Zhang A. Y.<sup>[41]</sup> 利用该方法在更低温度下 (600℃) 合成烧绿石结构  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  纳米粉末, 粉末呈立方体, 平均粒径为 45 ~ 70 nm。

溶胶凝胶法自蔓延燃烧法具有以下优越性: (1) 化学计量比准确, 均匀度高, 可以合成含多种掺杂元素的新型氧化物以及传统方法很难制备的金属陶瓷等; (2) 点火分解温度很低, 并且一旦点燃, 分解或燃烧自动进行; (3) 目标产物的烧成温度比传统固相反应更低, 保温时间更短; (4) 合成的粉料疏松易于粉碎, 可形成比表面积高的超细氧化物粉末。该方法综合了自蔓延和 Sol-Gel 法的优点, 是制备纳米材料的一种方便实用的新方法。

### 3.5 水热合成法

水热合成法是将无机或有机化合物的前驱物在 100 ~ 350℃ 和高压环境下与水化合, 通过对加速渗析反应和物理过程的控制, 得到改进的无机物, 再经过过滤、洗涤、干燥等过程, 得到纯度高、形貌和粒径可控的氧化物、非氧化物或金属纳米颗粒<sup>[42]</sup>。陈代荣等<sup>[43]</sup> 以通过溶胶凝胶法得到的干凝胶作为前驱物, 并通过改变矿化剂 KOH 的浓度, 分别在 413 和 433 K 合成出单相萤石 (F) 结构和单相烧绿石 (PY) 结构

的  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末。产物具有单一的颗粒尺寸和较小的聚集度。其中  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (PY) 粉末的比表面积和粒径分别为  $16.2 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $(80 \pm 20) \text{ nm}$ 。除了干凝胶, 通过化学共沉淀法制备的  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  也可作为水热反应的前驱体, 但这种粉末的反应活性较低, 使得反应温度高, 反应时间长, 表 3 比较了利用不同前驱体制备  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末所需的条件<sup>[44]</sup>。

表 3 水热法中不同前驱体合成  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末的制备条件  
Tab. 3 Conditions for syntheses of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  powder from different precursors

材料	反应温度 /K	反应时间 /h	KOH 溶液浓度 /mol·L <sup>-1</sup>
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (F) <sup>1)</sup>	453	60	2.0 ~ 6.0
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (F) <sup>2)</sup>	413	40 ~ 70	2.0 ~ 4.0
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (PY) <sup>1)</sup>	513	72	8.0
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (PY) <sup>2)</sup>	433	52 ~ 90	6.0

注: 1) 共沉淀产物作为前驱体; 2) 干凝胶作为前驱体。

水热合成法的优点是: (1) 设备简单, 仅一个高压釜和电加热装置; (2) 粉料粒径极小, 粒径分布窄, 不需高温煅烧, 颗粒团聚程度小; (3) 改变反应条件可得到不同结晶形态的产物。但这种方法每次合成量很少, 难以实现工业化生产。

### 4 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 作为 TBC 的前景及存在问题

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  是一种新型的高温 TBC 材料, 有望替代 YSZ 用在 1 200℃ 以上的更高温度。但该材料的不足之处在于线胀系数和断裂韧性较低, 涂层制备过程中容易产生成分偏差, 使用过程中容易与粘结层的氧化产物发生反应等。采用选择性的离子取代、纳米化增韧以及氧化物添加的方法可一定程度的解决以上问题, 但目前对这类材料的研究工作还不深入, 今后可着重开展以下几方面的研究: (1) 采用合适的氧化物对  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  基 TBC 材料进行掺杂, 进一步改善其热物理性能, 以满足不同基体材料对涂层的热行为匹配要求, 从而扩展  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  TBC 的使用范围; (2) 研究  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  与各类氧化物的化学相容性, 以提高  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  的热稳定性; (3) 研究掺杂物对材料烧结行为的影响机制; (4) 制备性能优异的纳米粉末, 研究粉体的独特性能以及性能、结构与制备工艺的关系。除此之外, 探索  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  粉末的喷雾造粒工艺并制备出满足要求的等离子喷涂粉末也是必须解决的关键技术。

#### 参考文献

1 Cao X Q, Vassen R, Stöver D et al. Ceramic materials for thermal barrier coatings. Journal of European Ceramic society,

2004; 24: 1 ~ 10

2 Vassen R, Cao X Q, Tietz F et al. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *Journal of American Ceramic society*, 2000; 83(8): 2 023 ~ 2 028

3 Li J Y, Dai H, Li Q et al. Lanthanum zirconate nanofibers with high sintering resistance. *Materials Science and Engineering B*, 2006; 133: 209 ~ 212

4 Subramanian M A, Aravamudan G, Subba Rao G V. Oxide pyrochlores a review. *Progress in Solid State Chemistry*, 1983; 15(2): 55 ~ 143

5 Minervini L, Grimes R W. Disorder in pyrochlore oxides. *Journal of American Ceramic society*, 2000; 83(8): 1 873 ~ 1 878

6 Stanek C R, Minervini L, Grimes R W. Nonstoichiometry in  $A_2B_2O_7$  pyrochlores. *Journal of American Ceramic society*, 2002; 85(11): 2 792 ~ 2 798

7 Clarke D R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2003; 163 ~ 164: 67 ~ 74

8 Liu B, Wang J Y, Zhou Y C et al. Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of  $La_2Zr_2O_7$  pyrochlore. *Acta Materialia*, 2007; 55: 2 949 ~ 2 957

9 Suresh G, Seenivasan G, Krishnaiah M V et al. Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998; 269: L9 ~ L12

10 Lehmann H, Pitzer D, Pracht G et al. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system. *Journal of American Ceramic society*, 2003; 86(8): 1 338 ~ 1 344

11 张红松,徐强,王富耻等.  $ZrO_2$ 基热障涂层陶瓷材料研究进展. *宇航材料工艺*, 2007; 37(3): 1 ~ 5

12 Vassen R, Lehmann H, Dietrich M et al. Heat insulating layer based on  $La_2Zr_2O_7$  for high temperatures. EP1386017, 2004 - 02 - 04.

13 Bansal N P, Zhu D M. Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering A*, 2007; 459: 192 ~ 195

14 Zhou Hongming, Yi Danqing, Yu Zhiming et al. Preparation and thermophysical properties of  $CeO_2$  doped  $La_2Zr_2O_7$  ceramic for thermal barrier coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007; 438: 217 ~ 221

15 周宏明,易丹青,钟华. 稀土 Dy 和 Ce 共掺杂  $La_2Zr_2O_7$  新型热障涂层用陶瓷材料. *无机材料学报*, 2008; 23(3): 567 ~ 572

16 刘喜华,毛红,宋波等.  $La_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2$  粉的制备及性能. *北京科技大学学报*, 2006; 26(4): 404 ~ 406

17 刘喜华. 氧化铈改性的锆酸镧热障涂层的制备及热物性研究. 北京科技大学硕士学位论文, 2004

18 Shimamura K, Arima T, Idemitsu K et al. Thermophysical properties of rare earth stabilized zirconia and zirconate pyrochlores as surrogates for actinide doped zirconia. *International Journal of Thermophysics*, 2007; 28(3): 1 074 ~ 1 084

19 Matsumura Y, Yoshinaka M, Hirota K et al. Formation

and sintering of  $La_2Zr_2O_7$  by the hydrazine method. *Solid State Communications*, 1997; 104(6): 341 ~ 345

20 Karch J, Birringer R, Glener H. Ceramics ductile at low temperature. *Nature*, 1987; 330: 556 ~ 558

21 Li J Y, Dai H, Zhong X H et al. Lanthanum zirconate ceramic toughened by  $BaTiO_3$  secondary phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008; 452(2): 406 ~ 409

22 Li J Y, Da H, Zhon X H et al. Effect of the addition of YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) nanopowder on the mechanical properties of lanthanum zirconate. *Materials Science and Engineering A*, 2007; 460 461: 504 ~ 508

23 Li J Y, Dai H, Li Q et al. Improvement of fracture toughness lanthanum zirconate. *材料工程*, 2006; (5): 51 ~ 57

24 Labrincha J A, Frade J R, Marques F M B. Protonic conduction in  $La_2Zr_2O_7$ -based pyrochlore materials. *Solid State Ionics*, 1997; 99: 33 ~ 40

25 Ma W, Gong S K, Li H F et al. Novel thermal barrier coatings based on  $La_2Ce_2O_7/8YSZ$  double-ceramic-layer systems deposited by electron beam physical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2008; 202(12): 2 704 ~ 2 708

26 林河成. 氧化镧的生产及应用发展. *上海有色金属*, 2007; 28(4): 196 ~ 200

27 Poulsen F W, Puil N. Phase relations and conductivity of Sr- and La-zirconates. *Solid State Ionics*, 1992; 53/56: 777 ~ 783

28 Labrincha J A, Frade J R, Marques F M B.  $La_2Zr_2O_7$  formed at ceramic electrode/YSZ contacts. *Journal of Materials Science*, 1993; 28: 3 809 ~ 3 815

29 Tong Y P, Zhu J W, Lu L D et al. Preparation and characterization of  $Ln_2Zr_2O_7$  ( $Ln = La$  and  $Nd$ ) nanocrystals and their photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008; 465: 280 ~ 284

30 周宏明,易丹青,肖来荣. 化学沉淀法制备  $CeO_2 - La_2O_3 - ZrO_2$  陶瓷粉末. *中国有色金属学报*, 2007; 17(2): 265 ~ 269

31 李霞,刘宏,王继扬等. 不同沉淀剂对 YAG 纳米粉体制备的影响. *机械工程材料*, 2004; 28(7): 51 ~ 54

32 Ota A, Matsumura Y, Yoshinaka M et al. Formation and sintering of 8 mol%  $Y_2O_3$  - substituted  $La_2Zr_2O_7$  by the hydrazine method. *Journal of Materials Science Letters*, 1998; 17: 199 ~ 201

33 Nair J, Nair P, Doesburg E B M et al. Preparation and characterization of lanthanum zirconate. *Journal of Materials Science*, 1998; 33: 4 517 ~ 4 523

34 Hiroyasu K, Sridhar K, Rustum R. Preparation of  $La_2Zr_2O_7$  by sol gel route. *Journal of American Ceramic society*, 1991; 74(2): 422 ~ 424

35 Pechini M P. Methods of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates using the same to form a capacitor. USP 3 330 697, 1967.

36 Rao K K, Banu T, Vithal M et al. Preparation and characterization of bulk and nano particles of  $La_2Zr_2O_7$  and  $Nd_2Zr_2O_7$  by sol - gel method. *Materials Letters*, 2002; 54: 205 ~ 210

(下转第 15 页)

宇航材料工艺 2009 年 第 3 期