

# Gd<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup>共掺杂石榴石型 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 材料的制备及热物理性能

李剑生, 刘艳丽

(内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:** 采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 Gd<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup>双掺杂的石榴石型 Yb<sub>3-x</sub>Gd<sub>x</sub>Al<sub>5-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>12</sub> 固溶体陶瓷材料 (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5; YGAGO)。结果表明: Gd<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup>共掺杂的 YGAGO 保持了石榴石相结构; 随着 Gd<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup>掺杂量的增加, 固溶体样品的衍射峰位整体向低角度偏移; SEM 形貌表明 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 材料的微观形貌由纳米级晶粒和高密度晶界构成; 大离子 Gd<sup>3+</sup>与 Ga<sup>3+</sup>分别对 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 晶体结构中 Yb<sup>3+</sup>与 Al<sup>3+</sup>晶格位的取代, 不仅因引入的点缺陷明显降低了材料的热导率, 同时还造成石榴石型 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 晶体结构的松弛, 利于热膨胀系数的提高。随着 Gd<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup>掺杂量的增加, 晶体中点缺陷浓度不断升高, 声子平均自由程不断减小, 使得 YGAGO 的热导率在 x=0.5 时达到最低值 ( $\lambda=1.67\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,  $T=1273\text{K}$ ), 热膨胀系数达到最高值 ( $\alpha_1=11.71\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ,  $T=1273\text{K}$ )。

**关键词:** 共掺杂; 石榴石型; 声子散射; 热导率; 热障涂层

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0802-05

热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs) 是由陶瓷顶层 (Ceramic-Top)、金属粘结层 (Bonding Layer) 及镍基高温合金 (Nickel-base Alloy) 组成的具有隔热、抗氧化、抗腐蚀等多功能的高温热防护系统, 被广泛应用于重型燃气轮机、航空发动机及和柴油动力等领域<sup>[1-4]</sup>。这层热防护材料通过大气等离子喷涂 (APS) 或者电子束-物理气相沉积工艺 (EB-PVD) 将陶瓷沉积在热端部件表面, 进而将合金部件与高温燃气隔离, 利用陶瓷的低导热特性, 使高温燃气与镍基合金叶片之间产生较大的温降, 以达到防护热端部件、提高燃气热效率和延长发动机叶片寿命的目的。

目前最常用的热障涂层顶层材料是 7%~8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (质量分数) 稳定 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷材料 (YSZ), 但这种材料的长期服役温度不能高于 1200 °C, 当温度高于 1200 °C 时发生亚稳的 t' 相转变为四方 (t) 和立方 (c) 混合相, 进而冷却转变为单斜相 (m), 相变带来的体积膨胀导致涂层产生裂纹, 致使涂层脱落失效; 高温服役下 YSZ 材料烧结比较严重, 烧结后孔隙率的降低导致涂层热导率升高、杨氏模量增大以及抗热震性能下降; YSZ 在高温下为氧离子导体, 氧容易透过涂层而将金属基体氧化; 另外, 完全致密的 YSZ 材料在 1000 °C 下热导率为 2.3 W (m·K)<sup>-1</sup>, 为更好地保护镍基

高温合金基体、进一步提高涡轮发动机工作温度, 该值略微偏大。为满足下一代超音速发动机进出口温度不断上升的需求, 寻找能够取代 YSZ 材料的新型热障涂层材料体系。

石榴石型 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 具有立方晶体结构, 空间群为 Ia-3d, 晶格常数  $a=1.202\text{nm}$ ,  $Z=8$ 。其结构由 [YbO<sub>8</sub>] 十二多面体以及 [AlO<sub>6</sub>] 八面体堆积而成。每个单胞中包含 8 个 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 分子, 共 24 个 Yb<sup>3+</sup> 离子、40 个 Al<sup>3+</sup> 离子和 96 个 O<sup>2-</sup> 离子。这种复杂的晶体结构赋予该材料较低的本征热导率, 另外 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 还具有高熔点 (1970 °C)、较高热膨胀系数、优异的高温相稳定性及高温机械性能<sup>[5]</sup>, 使其作为新型热障涂层候选材料具有较大潜质。但是, 通过离子掺杂引入点缺陷, 进一步降低 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 材料的热导率, 特别是对 Yb<sup>3+</sup> 及 Al<sup>3+</sup> 晶格位同时掺杂的相关研究在国内外研究更是鲜有报道。

本研究采用稀土大离子 Gd<sup>3+</sup> (0.105 nm) 及第 IIIA 的 Ga<sup>3+</sup> (0.062 nm) 分别对 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 晶体结构中的 Yb<sup>3+</sup> (0.098 nm) 及 Al<sup>3+</sup> (0.054 nm) 晶格位进行部分取代, 同时造成 [YbO<sub>8</sub>] 十二多面体以及 [AlO<sub>6</sub>] 八面体的晶格畸变, 基于点缺陷及晶体结合能的理论, 研究大离子双位掺杂对 Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 综合热物理性能的影响,

收稿日期: 2016-03-16

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (2015MS0107)

作者简介: 李剑生, 男, 1957 年生, 高级工程师, 内蒙古科技大学数理生学院, 内蒙古 包头 014010, 电话: 0472-5954358, E-mail: lijiansheng889@126.com

为新型低导热、高热膨胀热障涂层材料体系的探索提供理论依据。

### 1 实 验

原料  $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  及一水合柠檬酸 ( $C_6H_8O_7$ ) 均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司, 北京), 具体工艺流程见图 1。采用柠檬酸溶胶-凝胶合成工艺, 以  $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  及  $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  为前驱体原料合成  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  固溶体陶瓷材料 ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ; YGAGO); 结合放电等离子烧结技术 (SPS) 制备出 YGAGO 高致密陶瓷材料。为测试材料的热扩散系数, 对煅烧后粉体进行放电等离子烧结 (SPS), 其中石墨模具规格为  $\Phi 13.1\text{ mm}$ , 升温速率  $120\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $48\text{ MPa}$  下真空烧结  $10\text{ min}$ , 烧结设备为日本住友炭矿业株式会社制造的 Dr. Sinter 放电等离子烧结系统。

采用 DSC/TG 6100 型综合热分析仪对前驱体粉体进行热分析; 采用 Bruker-D8 Advance Da Vinci X 射线衍射仪 ( $Cu\ K\alpha$ ,  $40\text{ mA}$ ,  $40\text{ kV}$ , 步长  $=0.02^\circ$ ,  $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$ ) 进行物相分析; 采用 LFA-427 型激光热导仪 (Netzsch LFA427) 测试样品的热扩散系数; 采用阿基米德原理表征样品的致密度; 采用纽曼-柯普定律对 YGAGO 样品在不同温度下的比热进行计算; 采用 JSM-7001F 型扫描电子显微镜 (JEOL, Japan) 对样品微观形貌进行表征。YGAGO 陶瓷材料热导率的计算采用以下公式<sup>[6]</sup>:

$$\lambda = C_p \rho \kappa \tag{1}$$

式中,  $\lambda$  为热导率 [ $W\ (m\ K)^{-1}$ ];  $C_p$  为热容 [ $J\ (g\ K)^{-1}$ ];  $\rho$  为体积密度 ( $g\ cm^{-3}$ );  $\kappa$  为热扩散系数 ( $mm^2\ s^{-1}$ )。

为去除气孔对热导率的影响, 获得材料的本征热导率 ( $\lambda_0$ ), 对含有一定气孔率的热导率 ( $\lambda$ ) 进行修正<sup>[7]</sup>:

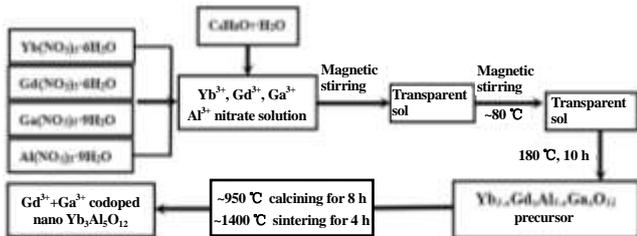


图 1 柠檬酸-溶胶凝胶法合成  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$ 共掺  $Yb_3Al_5O_{12}$  工艺流程

Fig.1 Preparation of  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$  codoped  $Yb_3Al_5O_{12}$  powders derived from citric acid sol-gel technique

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1 - \frac{4}{3}\phi \tag{2}$$

式中,  $\phi$  为样品的气孔率。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 $Yb_3Al_5O_{12}$ 材料的热行为

图 2 为  $Yb_3Al_5O_{12}$  前驱体从室温至  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  间的 DSC/TG 曲线。从图中可以看出, 前驱体粉末在  $300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  温度区间, 质量损失较大; 在相应的 DSC 曲线上, 该温度区间内分别是柠檬酸根 ( $\sim 296\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和  $NO_3^-$  ( $\sim 389\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的分解形成的吸热峰;  $860\text{ }^\circ\text{C}$  附近的放热峰对应着质量的损失, 表明前驱体中残留炭的氧化分解; 在  $1311\text{ }^\circ\text{C}$  附近的放热峰对应的是  $Yb_3Al_5O_{12}$  材料的初始析晶过程。

图 3 为 YGAGO 陶瓷粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出, 所有的 YGAGO 陶瓷均具有石榴石型结构, 所有组分 YGAGO 陶瓷样品的物相全部为立方  $Yb_3Al_5O_{12}$  (JCPDS: 73-1369); 随着  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$  掺杂量的增加, 固溶体  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  样品中的最强衍射

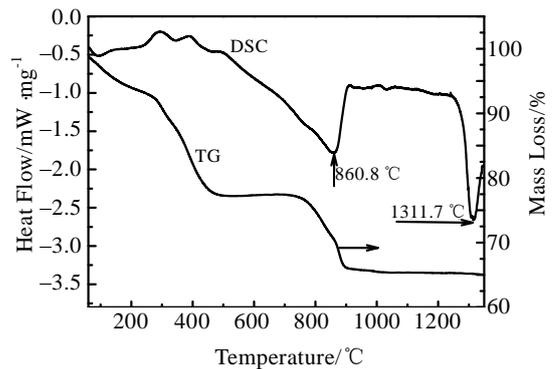


图 2  $Yb_3Al_5O_{12}$  前驱体粉末的 DSC-TG 曲线  
Fig.2 DSC-TG curves of  $Yb_3Al_5O_{12}$  precursors

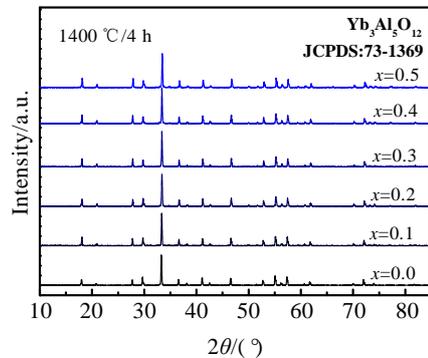


图 3  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$ 共掺  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 陶瓷粉体的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$  codoped  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) ceramics

峰 (420) 整体向低角度偏移 (如图 4 所示), 通过对  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  XRD 结构精修, 固溶体  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  的晶胞参数呈线性递增趋势, 随着  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  掺杂量的增加, 其晶胞参数  $a$  由 1.19378 nm 增加至 1.19471 nm, 表明掺杂的大离子  $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Ga}^{3+}$  已绝大部分被固溶到  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  晶格中的  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  位置, 进而造成  $[\text{YbO}_8]$  十二多面体及  $[\text{AlO}_6]$  八面体的晶格畸变。

### 2.2 微观形貌

采用柠檬酸溶胶-凝胶工艺合成的  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  陶瓷材料 ( $x=0.0, 0.5$ ) 的微观形貌如图 5 所示。从 SEM 照片中可以看出,  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  系列陶瓷材料的平均晶粒尺寸小于 100 nm; 细小的晶粒为材

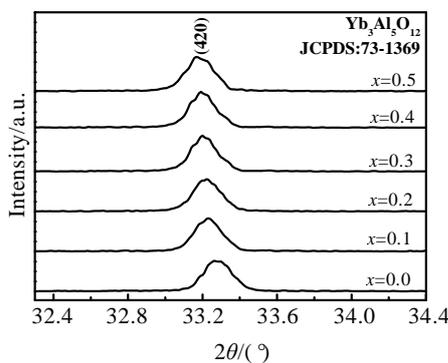


图 4 不同  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  掺杂量的固溶体  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 陶瓷材料的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) ceramics with different doped  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  contents

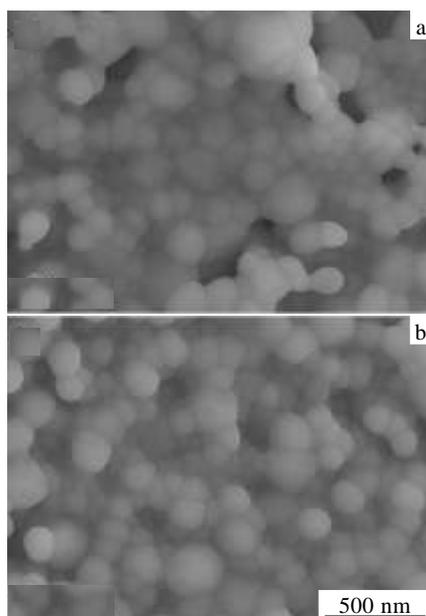


图 5  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{Yb}_{2.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{12}$  陶瓷材料的 SEM 照片  
Fig.5 SEM images of  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (a) and  $\text{Yb}_{2.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{12}$  (b) ceramics

料本身提供高密度的晶界相含量, 使得晶界散射对热阻的贡献不容忽视; 当  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  掺杂量达到 0.5 组分时, 晶界处并未发现有杂相存在 (图 5b), 这与 XRD 图谱中的结果一致。

### 2.3 导热性能

图 6 为  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  陶瓷材料的热导率随温度变化关系曲线, 图中的数据点均为修正值, 去除了气孔对热导率的影响,  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  陶瓷样品的致密度在 95.63%~97.06% 之间。从图中可以看出, 在室温至 1000 °C 温度区间内,  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  共掺的  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  陶瓷材料的热导率随温度的升高呈减小的趋势。根据热传导理论, 声子间本征散射随温度的升高而加剧, 这导致热导率的下降; 随着温度进一步升高, 声子平均自由程由于受晶格原子间距的限制, 不能够无限减小, 而是趋于一个最小值; 当温度高于德拜温度时, 因光子传导所占比例的增加, 使得高温下热导率的变化趋于平缓。随着  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  掺杂量的增加,  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  陶瓷样品的热导率逐渐减小, 这是因为大离子  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  的掺杂, 造成  $[\text{YbO}_8]$  十二多面体及  $[\text{AlO}_6]$  八面体的晶格畸变, 引入了点缺陷, 随着掺杂量的增加, 点缺陷浓度逐渐增多, 进而声子散射的中心增多, 声子平均自由程得以降低, 使得陶瓷材料的热导率进一步减小,  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  共掺的  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  的热导率在  $x=0.5$  时达到最低值 ( $\lambda=1.67 \text{ W/m K}$ ,  $T=1273 \text{ K}$ ), 该值明显低于同温度下的 YSZ 陶瓷材料。

在  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  固溶体材料体系中, 除了材料本征的声子散射以外, 对热阻产生主要贡献的是置换型阳离子点缺陷造成的声子散射以及不可忽略的纳米晶粒引起的晶界声子散射<sup>[8,9]</sup>:

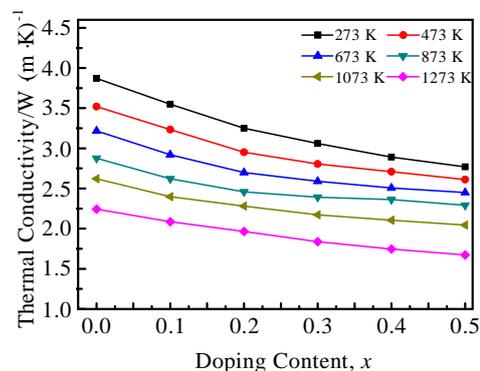


图 6 不同温度下固溶体  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 陶瓷材料的热导率随  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  掺杂量变化关系曲线

Fig.6 Thermal conductivity curves of  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) ceramics as a function of  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$  contents

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_i} + \frac{1}{l_{point}} + \frac{1}{l_{gb}} \quad (3)$$

式中,  $l$  为声子平均自由程,  $l_i$ ,  $l_{point}$  及  $l_{gb}$  分别为本征声子散射、点缺陷及晶界散射对声子平均自由程的贡献。对  $Yb_{2.7}Gd_{0.3}Al_{4.7}Ga_{0.3}O_{12}$  样品进行了高温热处理实验, 分别于  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  下保温 4 和 40 h, 随着保温时间的延长, 其晶粒并没有发生明显长大现象, 晶界相含量也没有明显减少 (如图 7 中所示), 说明该材料体系具有优异的抗烧结特性。在更高温度更长时间的热处理下的晶粒生长机制, 在后续的研究中还有待验证。显然, 本研究采用柠檬酸溶胶-凝胶工艺在  $Yb_3Al_5O_{12}$  体系中同时引入共掺杂  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$  点缺陷簇和纳米晶界, 明显增加声子散射的模式、增强声子的散射过程, 为探索具有更低热导率的热障涂层新材料体系提供理论借鉴。

### 2.4 热膨胀性能

图 8 为  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 陶瓷材料的热膨胀系数随温度变化关系曲线。从图中可以看出, 在室温至  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  温度区间内,  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$  共掺的  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  陶瓷材料的热膨胀系数随温度的升高呈增加趋势; 随着  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$  共掺的逐渐增加, 单一特定温度下的线膨胀系数呈递趋势,  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  的热膨胀系数在  $x=0.5$  时达到最大值 ( $\alpha_l=11.71 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,  $T=1273\text{ K}$ )。

材料的热膨胀性能与晶体的结合能相关<sup>[10]</sup>:

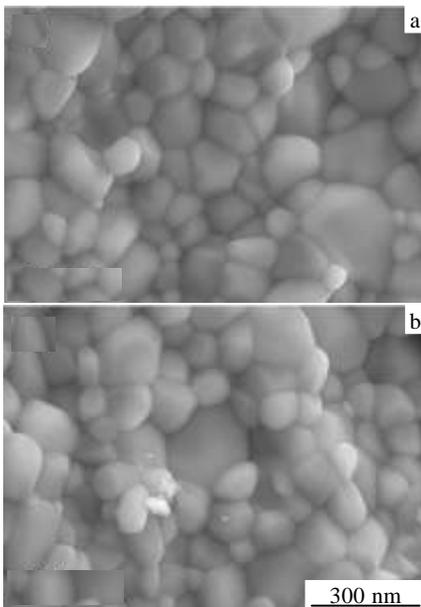


图 7 固溶体样品  $Yb_{2.7}Gd_{0.3}Al_{4.7}Ga_{0.3}O_{12}$  于  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  下保温 4 和 40 h 的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of  $Yb_{2.7}Gd_{0.3}Al_{4.7}Ga_{0.3}O_{12}$  ceramics heat treated at  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h (a) and 40 h (b)

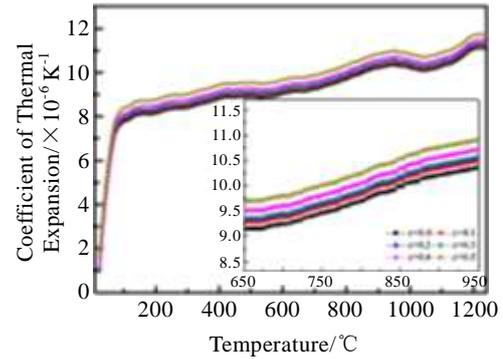


图 8 不同温度下固溶体  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 陶瓷材料的热膨胀系数随  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$  掺杂量变化关系曲线

Fig.8 Coefficient of thermal expansion of  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) ceramics as a function of  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$  contents

$$E = N_A \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} A \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (4)$$

式中,  $N_A$  为阿伏伽德罗常数 ( $6.02 \times 10^{23}$ );  $Z_+$  与  $Z_-$  分别为正负离子的电荷量;  $e$  为电子电量 ( $-1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$ );  $A$  为马德隆常数 (Madelung constant, 其值与晶体结构有关);  $\epsilon_0$  为真空电容率 ( $8.854 \times 10^{-12}\text{ F m}^{-1}$ );  $r_0$  为原子间平衡间距;  $n$  为玻恩指数 (与离子的电子构型相关)。大离子  $Gd^{3+}$  与  $Ga^{3+}$  分别对  $Yb_3Al_5O_{12}$  晶胞中小离子  $Yb^{3+}$  与  $Al^{3+}$  的部分取代, 使得  $[YbGdO_8]$  十二多面体及  $[AlGaO_6]$  八面体的晶格发生畸变,  $Al-O$  及  $Yb-O$  键长增加, 晶体的结合能变弱, 进而有利于材料热膨胀系数的提高。

### 3 结 论

1) 采用柠檬酸溶胶-凝胶工艺制备了  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$  共掺杂的  $Yb_3Al_5O_{12}$  的纳米陶瓷材料  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$ , 所有 YGAGO 组分均具有单一的立方石榴石型  $Yb_3Al_5O_{12}$  相; 经  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 4 h YGAGO ( $x=0.0, 0.5$ ) 平均晶粒尺寸于  $100\text{ nm}$ 。

2) 随着  $Gd^{3+}/Ga^{3+}$  离子掺杂量的增加,  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  的热导率在  $x=0.5$  时达到最低值 ( $\lambda=1.67\text{ W/m K}$ ,  $T=1273\text{ K}$ ), 该值明显低于同温度下 8YSZ 的热导率。

3)  $Yb_{3-x}Gd_xAl_{5-x}Ga_xO_{12}$  固溶体材料中热阻主要来源于本征声子散射、点缺陷簇声子散射及高密度晶界相声子散射等多种机制。

4) 大离子  $Gd^{3+}$  与  $Ga^{3+}$  分别对  $Yb_3Al_5O_{12}$  晶胞中小离子  $Yb^{3+}$  与  $Al^{3+}$  的部分取代, 使得  $[YbGdO_8]$  十二多面

体及 $[\text{AlGaO}_6]$ 八面体的晶格发生畸变,进而造成 $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 固溶体材料晶格能的弱化,有利于 YGAGO 系列材料热膨胀系数的提高。

5)  $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ 共掺杂的纳米陶瓷材料 $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 具有优异的综合热物理性能,使其在新型热障涂层用陶瓷顶层候选材料体系中具有广阔的应用前景。

#### 参考文献 References

- [1] Clarke D R, Phillpot S R. *Mater Today*[J], 2005, 8(6): 22  
 [2] Levi C G. *Curr Opin Solid State Mater Sci*[J], 2004, 8: 77  
 [3] Li Meiheng(李美姘), Hu Wangyu(胡望宇), Sun Xiaofeng(孙晓峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(4): 576

- [4] Wang Libin(王力彬), Yu Qingmin(于庆民). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3095  
 [5] Padture N P, Klemens P G. *J Am Ceram Soc*[J], 1997, 80: 1018  
 [6] Clarke D R, Levi C G. *Ann Rev Mater Res*[J], 2003, 33: 383  
 [7] Schlichting K W, Padture N P, Klemens P G. *J Mater Sci*[J], 2001, 36: 3003  
 [8] Zeller R C, Pohl R O. *Phys Rev B*[J], 1971(4): 2029  
 [9] Lo S H, He J Q, Biswas K et al. *Adv Funct Mater*[J], 2012, 22: 5175  
 [10] Michel Barsoum M W B. *Fundamentals of Ceramics*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2002: 33

## Preparation and Thermo-physical Properties of $\text{Gd}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ Co-doped Garnet-type $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Li Jiansheng, Liu Yanli

(Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract:**  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$  co-doped garnet-type  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  solid solution ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ; YGAGO) ceramic materials were synthesized by a citric acid sol-gel method. XRD results demonstrate that all the  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  samples are composed of pure garnet  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  phase. Increasing the  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$  doping content leads to a shift of the X-ray pattern to lower  $2\theta$  values. SEM morphology shows that microstructure is composed of nano-sized crystal grains and highly dense grain boundary. The substitution of larger  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$  in smaller  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Al}^{6+}$  sites, respectively, can lower the thermal conductivity, and jointly facilitate higher coefficients of thermal expansion (CET) due to the relaxation of distorted  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  structure with substitutional point defects. The phonon mean free path of  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ceramics decreases with increasing  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$  content at identical temperature levels because of the lattice distortion and local imperfection scaling generated by incorporating large dopant  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$  cations.  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ga}^{3+}$  co-doped garnet-type  $\text{Yb}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  composition shows a minimum thermal conductivity value ( $\lambda=1.67 \text{ W}/(\text{m K})$ ,  $T=1273 \text{ K}$ ) and a maximum CET ( $\alpha_1=11.71 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $T=1273 \text{ K}$ ) when  $x=0.5$ .

**Key words:** co-doping; garnet structure; phonon scattering; thermal conductivity; thermal barrier coatings

Corresponding author: Li Jiansheng, Associate Professor, School of Mathematics, Physics and Biological Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-5954358, E-mail: lijiansheng889@126.com