GYSZ-NiCr₂O₄复相陶瓷材料的高温稳定性及 隔热能力研究

张琦^{1,2},马壮^{1,2},王森源^{1,2},刘玲^{1,2},柳彦博^{1,2},高祥³,王冬⁴

(1. 北京理工大学, 北京 100081)

(2. 北京理工大学重庆创新中心, 重庆 401120)

(3. 西安北方庆华机电有限公司,陕西 西安 710000)

(4. 空装驻北京地区第二军事代表室,北京 100037)

摘 要:针对目前热障涂层光子导热较高的问题,设计了 Gd 掺杂 YSZ-NiCr₂O₄ 复相陶瓷材料(GYSZ-NCO),并对其 烧结参数、热稳定性及热导率进行了分析。结果表明,在烧结温度为 1600 ℃时可获得四方相 GYSZ 材料,且 GYSZ-NCO 系列材料在 1500 ℃下具有较高的热稳定性,保温 300 h 无相变发生,加入 NiCr₂O₄ 后,GYSZ 材料热导率在高温下无明 显回升,表现出了优良的抗光子导热能力,GYSZ-5%NCO 材料热导率最低,在 1200 ℃时仅为 2.23 W/(m K)。

关键词:热障涂层;光子导热;高温稳定性

中图法分类号: TQ174.1 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2023)04-1432-07

随着航空发动机技术的不断发展,其内部热端部件 温度也不断升高。预计推重比为 20 时发动机的进口温度 将达到 2000 K 以上^[1-4]。因此,热障涂层在先进航空发 动机中的隔热作用愈发重要^[5-10]。有文献指出,热障涂 层可使高温合金的使用温度提高 100 ℃以上,还可使发 动机进口温度提高 100~300 ℃,并且发动机功率也将提 高 20%左右^[11-12]。

随着热障涂层服役温度的增加,其内部光子导热现 象越来越受到关注^[13]。光子导热的本质是因固体中分 子、原子和电子的振动、转动等运动状态的改变,辐射 出频率较高的电磁波在介质中传播的导热过程。由于光 子导热的存在,陶瓷材料的热导率通常在高温时会出现 明显的上升现象。此外,光子热导率与温度的三次方成 正比,因此,光子导热在高温下不可忽视,有文献指出, 在 1250 ℃时,有 10%的热流通过光子导热穿过传统热 障涂层直接作用于高温合金基体^[14]。

目前广泛使用的热障涂层材料是 YSZ (Y₂O₃部分稳 定 ZrO₂)^[15-18],由于 YSZ 在高温下较高的光子热导 率,导致其难以进行有效防护,降低了涂层在高温下的 隔热能力,难以满足热障涂层在更高温度下的使用要求。 针对这一问题,向热障涂层材料中添加抑制光子传递的 第二相材料是一种有效的解决思路,研究表明^[19],在高 温下,材料对光子的吸收和反射均能起到隔热效果,高 光子吸收-高隔热结构的隔热能力明显高于传统低热导 结构。

本研究选用了 Gd₂O₃ 掺杂的 YSZ(GYSZ)材料为研 究目标,向其中添加不同比例的高吸收率 NiCr₂O₄ 材料 (NCO),制备出一系列 GYSZ-NiCr₂O₄ 复相陶瓷材料 (GYSZ-NCO),并对其制备工艺、高温稳定性及热导率 进行分析。

1 实 验

1.1 GYSZ 粉体制备

GYSZ 粉体制备方法如下:选取 500 nm 粒径的纯度 99.9%的 Gd₂O₃、Y₂O₃及 ZrO₂ 粉进行混合并加入适量的 无水乙醇制备成混合液,并以 400 r/min 的转速球磨 6 h, 保证其混合均匀,混合液经旋蒸后继续在鼓风干燥箱中 烘干 24 h,以保证去除全部的溶剂,将混合粉体分别以 1500 和 1600 ℃烧结 10 h。冷却后进行破碎、过筛,获 得粒径符合要求的 GYSZ 材料。

1.2 NiCr₂O₄粉体制备

NiCr₂O₄粉体制备方法如下:选取粒径为 500 nm 的 分析纯 NiO、Cr₂O₃ 粉体按照化学计量比混合,并以 400 r/min 转速球磨 6 h,保证其混合均匀,经旋蒸后继

收稿日期: 2022-04-21

基金项目:国家自然科学基金(52073029)

作者简介:张 琦,男,1995年生,博士生,北京理工大学材料学院,北京 100081, E-mail: zhangqi19950725@qq.com

续在鼓风干燥箱内放置 24 h 保证其彻底干燥,将干燥后的粉体加热至 1200 ℃并保温 4 h,冷却后进行破碎、过筛,获得粒径符合要求的 NiCr₂O₄粉体。

1.3 GYSZ-NCO 材料制备

本研究制备了 GYSZ-NCO 系列复相陶瓷烧结试样 以评价其本征性能。按照 NiCr₂O₄体积分数为 0%、5%、 10%、15%、20% 配置 GYSZ-NCO 混合粉体,将 GYSZ-NCO 混合粉体进行球磨、旋蒸,保证其混合均 匀,采用干压法制备烧结胚体,干压压力为 20 MPa,再 将坯体进行冷等静压,压力为 200 MPa,最后将胚体放 置于马弗炉中进行常压烧结,烧结温度为 1600 ℃,保温 时间为 10 h。

1.4 材料性能表征

 $\kappa = C_{\rm d} \lambda \rho$

将 GYSZ-NCO 材料在马弗炉中加热至 1500 ℃并保 温 100、200 和 300 h,考察其高温稳定性,通过 X 射线 衍射仪对其物相进行分析;采用场发射扫描电子显微镜 对样品的微观结构进行观察;采用激光热导仪对样品的 热扩散系数进行测试,利用纽曼-柯普定律计算材料的热 容,采用式(1)和式(2)计算出各样品的热导率;

$\frac{\kappa}{}=1$	$-\frac{4}{\Phi}$		(2)
K_0	3		/

其中, κ 为非致密材料热导率, C_p 为材料热容, λ 材料 热扩散系数, ρ 为材料密度, κ_0 为致密材料热导率, ϕ 为材料孔隙率。

2 结果与讨论

2.1 相结构与显微组织

图 1a 为 2 种不同烧结温度制得的 GYSZ 的 XRD 图 谱。为了便于比较分析,将 27 ~33 和 72 ~76 图谱进行 放大观察,其结果如图 1b 和图 1c 所示,可以发现, 1500 ℃下合成的 GYSZ 材料中不仅存在 c-ZrO₂相,还 存在 m-ZrO₂,这表明存在部分未固溶稀土离子的 ZrO₂ 晶格,这部分晶格在降温后并不能保持高温下的 t 相或 c 相。m-ZrO₂的出现,会导致升降温过程因相变产生体 积变化,从而影响材料的使用。烧结温度为 1600 ℃ 时,仅有 t-ZrO₂相的特征峰出现,因此,本研究后续样 品均选择 1600 ℃为烧结温度。

图 2 为 NiCr₂O₄ 材料的 XRD 图谱,可以看到,合成 的 NiCr₂O₄ 为单相结构,与标准峰匹配良好,并未出现



(1)

图 1 不同烧结温度制备的 GYSZ 材料的 XRD 图谱



未反应的 NiO 相、Cr₂O₃相以及其他反应产物。

图 3a 为制备的系列 GYSZ-NCO 复相陶瓷材料的 XRD 图谱,为了便于比较分析,将 27 ~33 和 72 ~76 ° 图谱进行放大观察,结果分别如图 3b 和图 3c 所示,从 图中可以看出,GYSZ-NCO 复相陶瓷材料为 t-ZrO₂ 相组 成,并未检测到 NiCr₂O₄ 相的特征峰,这是由于表面的 NiCr₂O₄ 在高温烧结过程中易分解挥发所致,为了证明 NiCr₂O₄ 相的存在,对 20%NCO 材料的截面进行了 XRD 检测,其结果如图 4 所示,可以看出,在截面处出现了 明显的 NiCr₂O₄ 槹,证明了高温烧结后材料内部仍存有 一定的 NiCr₂O₄ 相。

图 5a~5e 为 GYSZ-NCO 系列材料的微观组织形貌,



图 2 NiCr₂O₄材料的 XRD 图谱 Fig.2 XRD pattern of NiCr₂O₄





Fig.3 XRD patterns on the surface of GYSZ-NCO series materials: (a) 10 ° 90 °, (b) 27 ° 33 °, and (c) 72 ° 76 °



图 4 GYSZ-20%NCO 材料截面处的 XRD 图谱 Fig.4 XRD pattern at the cross section of GYSZ-20%NCO

可以看出,制备的 GYSZ-NCO 材料相对较为致密,但 也存在一定数量的孔隙,这是无压烧结的典型形貌。由 图 5b~5e 可以看出,在掺杂 NiCr₂O₄ 后,可以观测到 NiCr₂O₄颗粒在 GYSZ 材料中弥散分布,通过 Image Pro Plus 软件对图中第二相颗粒含量进行计算,其结果如表 1 所示。可以看出,各材料中第二相含量均与设计结果 相近,并略低于设计含量,这主要是由于 NCO 材料在 高温过程中部分挥发导致的。此外,可以看出 NCO 颗 粒在 1~5 μm 范围内,细小的第二相颗粒可以提供大量 的晶界,有利于热导率的降低。

2.2 GYSZ-NCO 材料的高温相稳定性 GYSZ-NCO 材料进行高温考核试验后的 XRD 图谱



图 5 GYSZ-NCO 系列材料的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of GYSZ-NCO series materials: (a) 0%NCO, (b) 5%NCO, (c) 10%NCO, (d) 15%NCO, and (e) 20%NCO

.

. . . .

- -

表 1 GYSZ-NCO 系列材料中第二相含量

Table 1	Second	phase	content in	GYSZ-NCO	series	material	(%)

Material	5%NCO	10%NCO	15%NCO	20%NCO
Content	2.97	9.45	13.46	17.02





Fig.6 XRD patterns of GYSZ-NCO series materials after thermal examination for 100 h (a-c), 200 h (d-f), and 300 h (g-i)

考核过程中,GYSZ-NCO 材料出现了定向生长现象。

GYSZ 的高温稳定性主要得益于其稀土氧化物含量 较高,由于稀土阳离子化合价与 Zr⁴⁺不匹配,为了保持 电中性,晶体中出现大量氧空位,引起了晶格畸变,并 促进了t相的形成并抑制其向m相的转变^[20]。此外,Gd³⁺ 的离子半径大于Y³⁺,大离子半径的稀土元素使 ZrO₂的 晶格畸变更严重,抑制 t→m 相变的发生^[21]。有文献 指出,Gd₂O₃-ZrO₂ 具有较低的 c 相和 c+t 相的相界浓 度^[22],这也是 GYSZ 具有优异高温稳定性的原因之一。 此外,对于加入 NiCr₂O₄第二相的样品,NiCr₂O₄颗粒在 GYSZ 晶界处产生钉扎效果,抑制晶粒的体积增大^[23], 而 ZrO₂的 t→m 相变存在临界尺寸效应,小晶粒尺寸对 其高温相稳定性有利^[24]。因此,也对 GYSZ 的 t→m 相 变起到抑制作用。

如图 6 所示。可以看到, 经过 1500 ℃考核 100、200 和

300 h 后,材料的物相仍保持合成时的状态,仍为 t-ZrO₂ 相,表明 GYSZ-NCO 材料具有优异的高温稳定性,可 以适用于更高的工作温度。此外,由图 6c、6f 和 6i 可知, 其不同晶面间的峰强比发生的变化,证明在长时间的高温

经过 300 h 高温稳定性考核后的样品微观组织形貌 如图 7a~7e 所示, GYSZ-NCO 材料经过长时间保温后出 现了明显的晶粒长大现象, 晶粒间的孔隙得到填充, 减 少了晶界处的孔隙。随着 NiCr₂O₄ 含量的增加, 其考核 后的孔隙数也有所增加, 这是由于内部 NiCr₂O₄ 在高温 下部分挥发导致, 图 7f 为高温稳定性考核后 GYSZ-NCO 材料中 NiCr₂O₄ 颗粒形貌, 由图可知, NiCr₂O₄ 颗粒与考 核前形貌基本相同, 未出现明显的晶粒长大现象。



图 7 GYSZ-NCO 系列材料热考核后的 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphologies of GYSZ-NCO series materials after thermal examination: (a) 0%NCO, (b) 5%NCO, (c) 10%NCO, (d) 15%NCO, and (e) 20%NCO; (f) NiCr₂O₄ grains

2.3 GYSZ-NCO 材料的热导率

组成 GYSZ-NCO 复相陶瓷材料的氧化物的热容由 式(3)计算得出:

 $C_{P}=A_{1}+A_{2}\times10^{3}T+A_{3}\times10^{5}T^{-2}+A_{4}\times10^{6}T^{2}+A_{5}\times10^{8}T^{-3}$ (3) 式中, C_{p} 为摩尔定压热容, $A_{1}, A_{2}, A_{3}, A_{4}和A_{5}$ 为常数, 可在文献[25]中查询,T为温度。由式(3)计算出单相 材料的热容后,根据纽曼-柯普公式计算得到GYSZ-NCO 复相陶瓷材料的热容(C_{p}),如图 8 所示:

GYSZ-NCO 材料的热容随着温度的升高而升高,且 在高温时升高速率降低,符合无机非金属材料的热容变化 规律。且随着 NiCr₂O₄ 掺杂量的增加,其热容也随之增 加,这是由于 NiCr₂O₄本身的热容较高,导致 GYSZ-NCO 复相陶瓷材料的热容随着 NiCr₂O₄加入量而增加。

图 9 为经孔隙率公式修正后的 GYSZ-NCO 系列材











Fig.9 Thermal diffusivity curves of GYSZ-NCO series materials

料的热扩散系数,热扩散系数是表示相同温度梯度 下,热量传递速率的参数。由图可知,5%NCO 含量附 近的 GYSZ-NCO 复相陶瓷材料具有较低的热扩散系数, 当 NiCr₂O₄量进一步增加时,其热扩散系数与 GYSZ 相 当,甚至略有上升。此外,在 1200 ℃时,掺杂 NiCr₂O₄ 材料的热扩散系数均小于 GYSZ。这是由于在高温下,陶 瓷材料的光子导热不可忽视,NiCr₂O₄ 由于其具有较高 的吸收率及发射率,可以有效降低材料的平均光子自由 程,进而起到降低光子导热的效果,因此,其在高温下 的热扩散系数小于未掺杂的 GYSZ 材料。

图 10 为计算得出的 GYSZ-NCO 系列致密复相陶瓷 材料的热导率。与热扩散系数相比,热导率可以更综合



图 10 GYSZ-NCO 系列材料的热导率曲线

Fig.10 Thermal conductivity curves of GYSZ-NCO series materials

的考量材料的热传导性能。由图可知,与热扩散系数相 似,GYSZ-5%NCO 复相陶瓷材料的热导率较低,在 1200 ℃时仅为 2.23 W/(m K),明显低于未掺杂 GYSZ 材 料(2.6 W/(m K)),随着掺杂量的增加,复相陶瓷材料 的热导率反而升高,且高于 GYSZ 材料,这种现象是由 2 个原因共同作用产生的:第二相的加入会引入大量异 质界面,异质界面增强了载流子的散射作用,对热传递 起到一定的抑制作用,且随着第二相含量的增加,异质 界面数增加,对声子散射作用加剧,对热传递的抑制 作用加强^[26-28];此外,NiCr₂O₄的本征热导率为 3.3~3.5 W/(m K),远大于 GYSZ 材料,对于第二相均匀 分布的复相材料而言,其热导率遵循式(4)^[29-30]:

$$\lambda = \lambda_{\rm e} \frac{1 + 2\nu_{\rm d} \left(1 - \frac{\lambda_{\rm e}}{\lambda_{\rm d}}\right) / \left(\frac{2\lambda_{\rm e}}{\lambda_{\rm d}} + 1\right)}{1 - \nu_{\rm d} \left(1 - \frac{\lambda_{\rm e}}{\lambda_{\rm d}}\right) / \left(\frac{\lambda_{\rm e}}{\lambda_{\rm d}} + 1\right)} \tag{4}$$

式中,λ为复相材料热导率,λ。为主相材料热导率,λd为 第二相材料热导率,vd是第二相的体积分数。因此,当 NiCr₂O₄含量增加时,复相陶瓷材料的热导率也会受其本 征热导率影响呈现增加趋势。当NiCr₂O₄添加量为5%左 右时,其对声子的散射作用起到主要作用,其热导率最 低;随着添加量的继续增大,NiCr₂O₄的本征热导率对复 相陶瓷材料的影响起主要作用,导致其热导率升高。

此外,从图中可知,未掺杂的 GYSZ 热导率在 800 ℃ 出现明显的升高,表明其对抗光子导热能力较弱。而 GYSZ-NCO 系列材料在高温下并未出现热导率升高现 象,这表明其对光子导热具有较强的阻隔作用,即其 抗光子导热作用较强,也就是其对热辐射有较强的阻隔 能力。

3 结 论

1) 通过固相反应法合成了系列 GYSZ-NCO 系列复

相陶瓷材料,所得材料均为 t-ZrO₂相,且在 1500 ℃下保 温 300 h 无相变,具有优良的高温稳定性。

2) 当 NiCr₂O₄ 体积分数为 5%时,且由于其对声子的散射作用,其热导率最低,为 2.23 W/(m K),由于 NiCr₂O₄ 本身的高热导率,GYSZ-NCO 材料的热导率随着 NiCr₂O₄ 体积分数的增加而增加。

3) 由于 GYSZ-NCO 系列复相陶瓷材料中高吸收率 NiCr₂O₄ 的存在,可以抑制由于光子导热而引起 GYSZ 材料的热导率回升现象,表现出了优异的高温隔热性能。

参考文献 References

- Lin Yuzhen(林字震), Xu Quanhong(许全宏), Liu Gaoen(刘高恩). Gas Turbine Combustor(燃气轮机燃烧室)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008
- [2] Yin Hong(尹 洪), Wang Wenping(王文萍), Ren Jing(任 静) et al. Journal of Engineering Thermophysics(工程热物理学 报)[J], 2012, 33(2): 4
- [3] Wei Haiyang(卫海洋), Xu Min(徐 敏), Liu Xiaoxi(刘晓曦).
 Aerospace Technology(空天技术)[J], 2012(2):4
- [4] Tang Hua(汤 华). Tactical Missile Technology(战术导弹技术)[J], 2016(3): 77
- [5] Cao Xueqiang, Robert Vassen, Werner Fischer et al. Advanced Materials[J], 2010, 15(17): 1438
- [6] Meier S M, Gupta D K, Sheffler K D. JOM[J], 1991, 43(3): 50
- [7] Cao Xuan(曹玄), Ma Zhuang(马壮), Liu Yanbo(柳彦博) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1134
- [8] Liu Ling, Wang Fuchi, Ma Zhuang et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(10): 2785
- [9] Wang Jing(王 璟), Bai Shuxin(白书欣), Li Shun(李 顺) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 824
- [10] Ren Xiaoxue(任晓雪), Jiang Peng(江 鹏), Fan Xueling(范学领) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工 程)[J], 2018, 47(12): 3703
- [11] Maricocchi A, Bartz A, Wortman D. Journal of Thermal Spray Technology[J], 1997, 6(2): 193
- [12] Padture N P, Gell M, Jordan E H. Science[J], 2002, 296(5566):280
- [13] Nicholls J R, Lawson K J, Johnstone A et al. Surface and Coatings Technology[J], 2002, 151-152: 383
- [14] Gong Wenbiao(宫文彪). Thesis for Doctorate(博士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2007
- [15] Thakare J G, Pandey C, Mahapatra M M et al. Metals and Materials International[J], 2020, 27(7): 1947

- [16] Hu Zhen(胡 祯), Li Zhengxian(李争显), Liu Lintao(刘林涛) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2016, 45(11): 2851
- [17] Wang Ziyuan(王子媛), Zhao Meng(赵蒙), Yang Jun(杨军) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2020, 49(2): 688
- [18] Nicholls J R. MRS Bulletin[J], 2003, 28(9): 659
- [19] Ma Zhuang, Zhang Qi, Liu Ling et al. Journal of Advanced Ceramics[J], 2020, 9(4): 454
- [20] Chen Dong(陈 东). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016
- [21] Lin Yuhang(蔺宇航). Dissertation for Master(硕士论文)[D]. Nanning: Guangxi University, 2018
- [22] Sun Leilei, Guo Hongbo, Peng Hui et al. Ceramics International[J], 2013, 39(3): 3447
- [23] Hu Gengxiang(胡廣祥), Cai Xun(蔡 珣), Rong Yonghua(戎咏 华). Fundamentals of Materials Science(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2010
- [24] Shi Qingyun(石清云). Dissertation for Master(硕士论文)[D].

Changsha: Hunan University, 2019

- [25] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). Practical Handbook of the Thermodynamic Data for Inorganic Substances(实用无机物 热力学数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002
- [26] Wu Huazhong(吴华忠), Li Hua(李华), Xu Qingyan(徐清艳). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)[J], 2009, 28(3): 521
- [27] Chen Dong, Wang Quansheng, Liu Yanbo et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2021, 50(6): 1890
- [28] Wang Qi(王琦), Wang Han(王涵), Li Sen(李森) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 629
- [29] Zhu Dezhi(朱德智), Qi Longfei(戚龙飞), Ding Xia(丁 霞). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 614
- [30] The South China University of Technology(华南工学院).
 Physical Properties of Ceramic Materials(陶瓷材料物理性能)[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1980

Study on High Temperature Stability and Thermal Insulation Ability of GYSZ-NiCr₂O₄ Composites

Zhang Qi^{1,2}, Ma Zhuang^{1,2}, Wang Senyuan^{1,2}, Liu Ling^{1,2}, Liu Yanbo^{1,2}, Gao Xiang³, Wang Dong⁴

(1. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. Beijing Institute of Technology Chongqing Innovation Center, Chongqing 401120, China)

(3. Xi'an North Qinghua Electromechanical Co., Ltd, Xi'an 710000, China)

(4. The Second Military Representative Office of the Air Force Equipment Department in Beijing, Beijing 100037, China)

Abstract: In view of the high photonic thermal conductivity of thermal barrier coatings, a Gd-doped YSZ-NiCr₂O₄ composite (GYSZ-NCO) was designed, and its sintering parameters, thermal stability and thermal conductivity were analyzed. The results show that tetragonal GYSZ can be obtained when the sintering temperature is 1600 °C. The GYSZ-NCO series materials have high thermal stability at 1500 °C, and no phase transition occurs after holding for 300 h. After adding NiCr₂O₄, the thermal conductivity of GYSZ does not rebound significantly at high temperature, showing excellent thermal conductivity against photons. GYSZ-5%NCO material has the lowest thermal conductivity, which is only 2.23 W/(m K) at 1200 °C.

Key words: thermal barrier coatings; photonic thermal conductivity; high temperature stability

Corresponding author: Liu Ling, Ph. D., Associate Professor, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, E-mail: richard@bit.edu.cn