

孔隙率对五元陶瓷体系材料热导率的影响

陈宇慧*, 姜鹏洋, 张若琳, 孙家祥, 张百强, 张永海

(郑州轻工业大学 能源与动力工程学院, 郑州 450000)

摘要: 随着航空航天技术的发展, 热端部件防护材料也需要满足更高的要求。本工作基于固相反应法和分子动力学模拟研究 $(Zr_xY_{(1-x/4)}Ta_{(1-x/4)}Ti_{(1-x/4)}Er_{(1-x/4)})O$ ($x=0.2, 0.544, 0.672, 0.796$ 和 0.92) 五元陶瓷体系复合材料。采用 ZrO_2 (99.99%)、 Y_2O_3 (99.99%)、 Ta_2O_5 (99.99%)、 Er_2O_3 (99.99%) 和 TiO_2 (99%) 粉末作为原料, 通过固相反应法制备 $(Zr_xY_{(1-x/4)}Ta_{(1-x/4)}Ti_{(1-x/4)}Er_{(1-x/4)})O$ 复合材料。用 LAMMPS 程序计算研究 $(Zr_xY_{(1-x/4)}Ta_{(1-x/4)}Ti_{(1-x/4)}Er_{(1-x/4)})O$ 陶瓷材料的热导性能。结果表明: 在 $200\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 区间时通过实验和模拟获得的热导率变化趋势一致, 当 $x=0.796$ 时热导率均达到最小值, 证明了分子动力学模拟多元陶瓷材料热导率的可行性; 同时研究了孔隙对热导率的影响, 发现元素配比与孔隙对热导率的影响存在一定的竞争关系。当孔隙率大于 6.67% 时, 孔隙率为主要影响因素, 当孔隙率小于 6.67% 时, 元素配比为热导率的主导因素。

关键词: 陶瓷材料; 分子动力学; 热导率; 孔隙率

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2022.000067

中图分类号: TB33

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2023)02-0066-09

Effect of porosity on thermal conductivity of quintuple element ceramic system materials

CHEN Yuhui*, JIANG Pengyang, ZHANG Ruolin, SUN Jiexiang, ZHANG Baiqiang, ZHANG Yonghai

(School of Energy and Power Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: With the development of aerospace technology, protective materials for hot-end components have reached higher requirements. In this paper, a $(Zr_xY_{(1-x/4)}Ta_{(1-x/4)}Ti_{(1-x/4)}Er_{(1-x/4)})O$ ($x=0.2, 0.544, 0.672, 0.796$ and 0.92) quintuple element ceramic system composite is studied based on the solid-phase reaction method and molecular dynamics simulation. By experimental means, ZrO_2 (99.99%), Y_2O_3 (99.99%), Ta_2O_5 (99.99%), Er_2O_3 (99.99%) and TiO_2 (99%) powder was used as raw material to prepare $(Zr_xY_{(1-x/4)}Ta_{(1-x/4)}Ti_{(1-x/4)}Er_{(1-x/4)})O$ composite by the solid-phase reaction method. The thermal conductivity of $(Zr_xY_{(1-x/4)}Ta_{(1-x/4)}Ti_{(1-x/4)}Er_{(1-x/4)})O$ ceramic material was investigated computationally using the LAMMPS program. The study result shows that a consistent trend in the variation of the thermal conductivity is obtained by experiments and simulations at the interval of $200\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$. The thermal conductivity reaches a minimum value at $x = 0.796$, which proves the feasibility of molecular dynamics simulation of the thermal conductivity of multi-ceramic materials. Meanwhile, the effect of porosity on thermal conductivity was investigated, and it is found that there was a competitive relationship between the elemental ratios and the effect of porosity on thermal conductivity. When the porosity is larger than 6.67% , the effect of the porosity is the main influencing factor. when the porosity is smaller than 6.67% , the elemental ratios are the dominant factors in the thermal conductivity.

Key words: ceramic materials; molecular dynamics; thermal conductivity; porosity

在高温推进和能源发电系统中, 复杂的热化学和热机械环境通常要求使用不同性能的材料组合。材料的组合能够同时优化机械、热性能和耐腐

蚀性能, 从而实现设计和系统性能的突破^[1]。航空航天领域常用热障涂层对热端部件进行防护, 目前应用最广泛的陶瓷层材料是 YSZ (yttria-stabilized

zirconia, YSZ)。随着航空航天技术的发展,对推重比的要求越来越高,发动机燃烧室的温度也随之提高,未来发动机燃气温度极有可能超过 2000 °C,而材料表面温度也会超过 1500 °C,因此对热端部件的防护材料也提出了更高的要求^[2-3]。YSZ 在超过 1200 °C 时不仅会发生相变,随着使用时间的延长,材料晶粒也会发生烧结导致涂层的致密度提高,孔隙率降低,热导率增大,不能有效地对热端部件实行防护^[4-6]。因此开发耐高温,低热导的新型隔热陶瓷材料迫在眉睫。新型隔热陶瓷材料需要具备以下特点:(1)材料本身具有低的热导率;(2)热力学稳定;(3)能产生具有一定比例且结构稳定的孔隙^[7]。

热导率是热障涂层材料重要的热物性参数之一。稀土氧化物掺杂制备低热导率热障涂层是目前主要研究趋势之一。Zhao 等^[8]通过实验测得致密的 8YSZ 在 1000 °C 下的热导率为 $2.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; Wang 等^[9]研究表明 ZrO_2 掺杂 CeO_2 、 Nd_2O_3 等材料可以降低材料的热导率,提高相稳定性,但抗高温烧结性能的改善不明显。在此基础上,学者们^[10-13]分别通过 Al_2O_3 、 CeO_2 、 Gd_2O_3 、 Sc_2O_3 等多种稀土氧化物共掺杂 ZrO_2 代替 Y_2O_3 的单一掺杂,形成了具有多点位错、晶格缺陷、互补效应的新型陶瓷材料,可有效抑制相变,提高热稳定性,降低热导率,同时提高材料的结合强度、耐磨性和断裂韧性。对于锆酸镧(La_2ZrO_7)材料同样有研究人员研究其掺杂性能,如 Shen 等^[14-16]分别研究了 Ce^{4+} 、 Gd^{3+} 和 Sm^{3+} 对 La_2ZrO_7 涂层性能的影响,发现掺杂会导致 La_2ZrO_7 涂层的晶格常数发生变化,晶体结构发生畸变,并使晶体相更加稳定,使 La_2ZrO_7 涂层结构发生更好的变化,从而获得更低的热导率、与基底更加匹配的热膨胀系数、更好的热冲击寿命和热循环寿命。以上研究发现,掺杂离子与 Zr^{4+} 半径的差异越大,则会形成更多的氧空位和高浓度的晶格缺陷,致使声子散射增强,材料的热导率降低。近年来,由五种或五种以上氧化物组成的高熵陶瓷 (high entropy ceramics, HEC) 受到越来越多的关注,高熵陶瓷具有低热导率、良好的高温稳定性、慢扩散速率和严重的晶格畸变等特性,其特点是金属元素在阳离子位置存在固有的原子无序,导致成分复杂,晶格畸变显著^[17]。目前的低热导陶瓷材料除 YSZ,只有 ZYTO 体系具有相变增韧和铁弹增韧的特性,但其稳定相区狭窄、Ta 易偏析很难实际应用。本工作则是在 ZYTO 体系的基础上引入 Ti^{4+} 替换部分 Zr^{4+} , Er^{3+} 替换部分 Y^{3+} 制备出高熵陶瓷,通过对比 (ZrYTaErTi)O 陶瓷在不同配比下的

热物理性能,对该体系陶瓷进行筛选,以寻得具有低热导、高温相稳定的陶瓷材料。分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟作为一种有效的材料微观分析手段,在材料的热物性研究方面取得了较大的进展,为研究材料的热物理性质提供强有力的手段。目前分子动力学模拟低热导率研究最广泛的掺杂材料是 6~8YSZ^[18]、烧绿石结构的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZ)^[19-20] 等,这些材料热导率低的原因是具有高浓度的点缺陷,如取代原子所产生的氧空位等。Schelling 等^[21]通过 MD 模拟计算了 YSZ 的热导率,并与实验数据进行比较,发现其模拟是可行的。在此基础上, Wang 等^[22]通过 MD 模拟 ScYSZ 材料的导热系数,来探究掺杂元素对 YSZ 热导率的影响,发现掺杂 Sc^{3+} 元素可以降低 YSZ 的热导率。此外赵梦甜等^[23]研究了纳米孔对 YSZ 材料热导率的影响,发现孔隙的存在可以增强声子散射并进一步降低块体 YSZ 的热导率。

本工作研究 200 °C 到 1200 °C 内 ($\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)}\text{O}$ ($x=0.2, 0.544, 0.672, 0.796$ 和 0.92) 陶瓷材料样品的热导率。用氧离子在系统中的均方位移 (mean square displacement, MSD) 描述氧离子在陶瓷样品内的振动强度来反应热导率的变化。研究不同孔隙率与元素含量对 ($\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)}\text{O}$) 热导率的影响。

1 实验方法及模拟

1.1 实验方法

选取 ZrO_2 (99.99%)、 Y_2O_3 (99.99%)、 Ta_2O_5 (99.99%)、 Er_2O_3 (99.99%) 和 TiO_2 (99%) 粉末作为原料。通过固相反应法制备 ($\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)}\text{O}$ ($x=0.2, 0.544, 0.672, 0.796$ 和 0.92) 复合材料,配比如表 1。

首先将粉末与丙醇混合,并在球磨机中研磨 10 h,然后在 120 °C 下干燥 12 h。将测量热导率的样品在 220 MPa 下压制成粒料,置于高温炉中

表 1 材料组成 (摩尔分数/%)
Table 1 Composition of material (mole fraction/%)

Sample	ZrO_2	Y_2O_3	Ta_2O_5	Er_2O_3	TiO_2
S1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
S2	0.544	0.114	0.114	0.114	0.114
S3	0.672	0.082	0.082	0.082	0.082
S4	0.796	0.051	0.051	0.051	0.051
S5	0.92	0.02	0.02	0.02	0.02

1600 °C 下烧结 20 h, 然后将烧结的粒料加工成所需的尺寸($\phi 12.7 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$)。在 1500 °C 下进行热蚀刻 2 h 以测量烧结样品的晶粒尺寸。通过 JEM-ARM200F 型扫描电子显微镜观察材料的微观结构, 观察前需将陶瓷样品材料的测试面进行喷金处理。

使用 LFA427 型激光闪光仪测量样品的热扩散率, 测量范围为 20~1100 °C, 间隔为 100 °C。在热扩散率测试之前, 在样品的前后表面沉积一层石墨薄膜, 用于热吸收激光脉冲。每个样本在相应的温度下测量三次, 每 100 °C 记录一次数据。利用阿基米德排水法测定样品的密度。导热系数由式(1)获得:

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad (1)$$

式中: λ 为导热系数; α 为样品的热扩散率; ρ 为样品的密度; C_p 为比热。

复杂化合物的比热 C_p 在初始 100~500 °C 时是由差示扫描量热仪测得, 随后 600~1000 °C 的温度则是根据 Neumann-Kopp 定律, 通过拟合计算得到的, 拟合公式如式(2)所示:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (2)$$

式中: a 、 b 和 c 均为拟合常量。

固相合成法制备的陶瓷试样烧结后不可能是完全致密的, 因此热导率的计算值需要进一步修正, 修正公式如式(3)所示:

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1 - \frac{4}{3} \rho_{\text{pore}} \quad (3)$$

式中: ρ_{pore} 是烧结样品内部的孔隙率, λ_0 为完全致密样品的导热系数。

1.2 模拟方法及模型

利用大型分子模拟软件包 LAMMPS 模拟 ($\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)}\text{O}$ ($x=0.2, 0.544, 0.672, 0.796$ 和 0.92) 陶瓷材料的热导率。在模拟

中, 用 Born-Mayer-Buckingham 对势和静电相互作用来描述原子间作用力。其中, 由库仑项和 Ewald 项组成的长程相互作用描述静电相互作用, Born-Mayer-Buckingham 对势用来描述短程相互作用^[24-25], 对势函数的具体描述如式(4)所示:

$$E_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{B_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4)$$

式中: r_{ij} 是第 i 个离子与第 j 个离子的相互作用距离; q_i 、 q_j 是第 i 个离子与第 j 个有效离子的电荷, 对于 O^{2-} 、 Zr^{4+} 、 Y^{3+} 、 Ta^{5+} 、 Ti^{4+} 和 Er^{3+} 分别为 -2 、 $+4$ 、 $+3$ 、 $+5$ 和 $+3$; E_{ij} 表示体系的总能量, 其他参数如 A_{ij} 、 B_{ij} 和 C_{ij} 从文献^[26-27] 中获得并列于表 2。

表 2 原子间的势参数
Table 2 Parameters for the interatomic potentials

Ions, $i-j$	A_{ij}/eV	B_{ij}/nm	$C_{ij}/(\text{eV}\cdot\text{nm}^6)$
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	22764.3	0.0149	2.789×10^{-5}
$\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$	985.869	0.0376	0.0
$\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1325.6	0.0349	0.0
$\text{Ta}^{5+}-\text{O}^{2-}$	1502.11	0.03477	0.0
$\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$	2131.04	0.03038	0.0
$\text{Er}^{3+}-\text{O}^{2-}$	1739.91	0.03389	1.927×10^{-5}
Others	0.0	0.1	0.0

用 Material Studio8.0 构建了 $6 \times 6 \times 50$ 的 t-ZrO₂ 单胞, 如图 1 所示。Y³⁺、Ta⁵⁺、Ti⁴⁺ 和 Er³⁺ 离子在构建模拟模型时随机取代 Zr⁴⁺ 离子, 并产生相应数量的氧空位以维持电中性。在模拟过程中, 原子的初始速率是从给定温度下的 Maxwell-Boltzmann distribution 中随机选取的。该系统采用 Langevin 方法对温度和体积进行控制。时间步长设为 0.0001 fs, 牛顿运动方程采用 Velocity-Verlet 算法求解。以热导率的计算为例, 所谓的“初始弛豫”

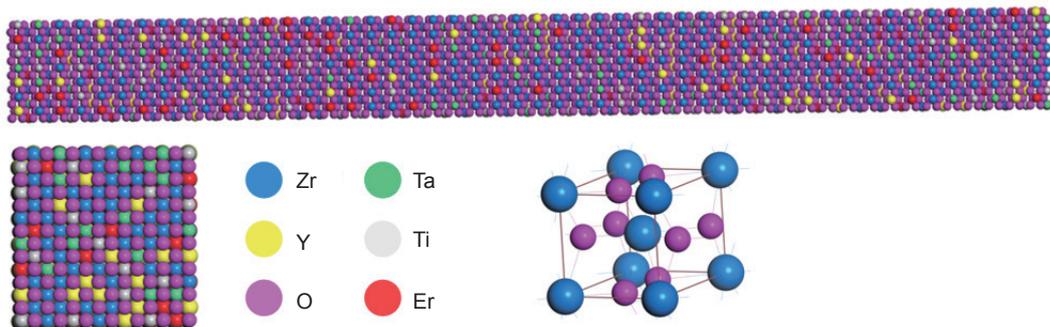


图 1 物理模型

Fig. 1 Physical models

计算分别在 NVT 和 NVE 系综下各进行 200000 步 (200 ps) 以获得平衡系统, 平衡模拟单元在模拟温度 T (200、400、600、800、1000 °C 和 1200 °C) 下进行 600000 步达到平衡状态, 然后收集热力学信息进行热导率的计算。

傅里叶定律计算导热系数, 可用式(5)描述:

$$\lambda = \frac{J}{A\nabla T} \quad (5)$$

式中: λ 为导热系数; J 为热流; ∇T 为温度梯度; A 为传热面积。

图 2 给出了热传导模型, 其中中间层被定义为换热区域, 左端是热板, 右端是冷板。换热区域垂直于超级单体的 Z 轴。一般来说, 固体材料的导热

系数取决于自由电子、声子和光子。根据动力学理论, 可得出对于 $(Zr_xY_{(1-x/4)}Ta_{(1-x/4)}Ti_{(1-x/4)}Er_{(1-x/4)})O$ 陶瓷材料, 其内部热输运是由声子载能的定向运动决定^[28]。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

烧结样品的晶粒尺寸是影响材料相结构和热物理性能重要参数之一, 因此, 对五种样品进行了 SEM 表征, 热蚀刻后的烧结样品的 SEM 形貌如图 3 所示。通过 Image J 软件对五种样品的孔隙率进行计算, 发现所有样品的孔隙率均低于 5%, 致

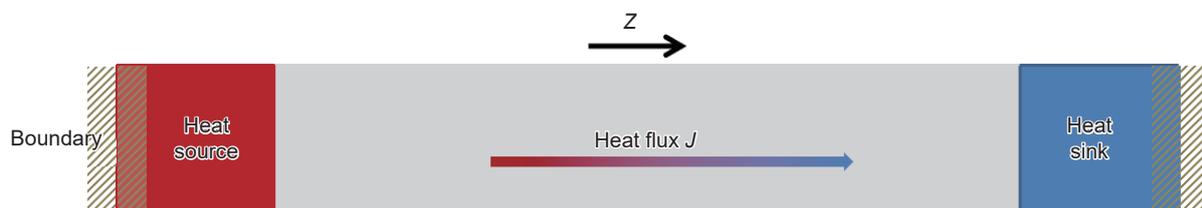


图 2 热通量示意图

Fig. 2 Illustration of heat flux

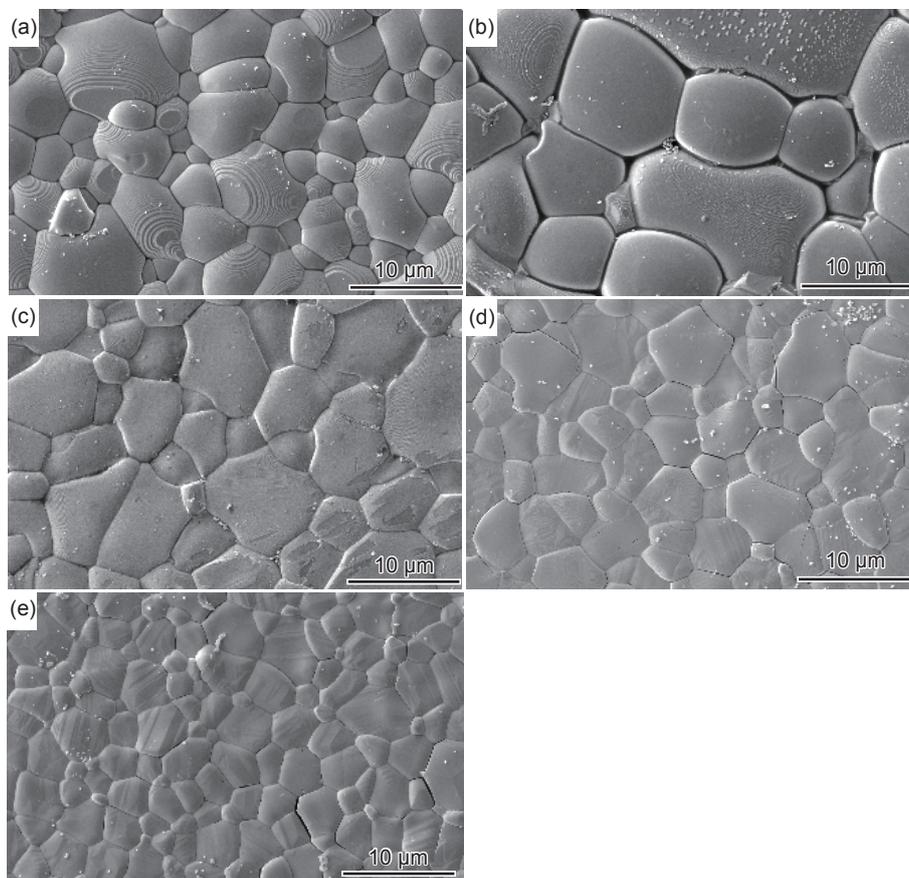


图 3 S1~S5 的 SEM 图 (a)S1; (b)S2; (c)S3; (d)S4; (e)S5

Fig. 3 SEM morphologies of S1-S5 (a)S1; (b)S2; (c)S3; (d)S4; (e)S5

密度较高,所有样品的晶粒尺寸均大于 $0.8 \mu\text{m}$ 。

材料参数见表3。文献^[29]研究表明,热导率对晶粒尺寸存在依赖性。其原因是晶界对声子平均

自由程谱的限制。对于较小的晶粒,平均自由程大于晶粒尺寸的声子更容易散射,从而降低传导热能的能力。

表3 材料S1~S5的参数

Table 3 Parameters of S1-S5

Sample	Element	Density/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Consistency/%	Grain size/ μm
S1	$\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Er}_{0.2}$	6.57	98.5	4.35
S2	$\text{Zr}_{0.544}\text{Y}_{0.144}\text{Ta}_{0.144}\text{Ti}_{0.144}\text{Er}_{0.144}$	6.2	97.8	7.35
S3	$\text{Zr}_{0.672}\text{Y}_{0.082}\text{Ta}_{0.082}\text{Ti}_{0.082}\text{Er}_{0.082}$	6.21	96.9	5.45
S4	$\text{Zr}_{0.796}\text{Y}_{0.051}\text{Ta}_{0.051}\text{Ti}_{0.051}\text{Er}_{0.051}$	5.72	96.6	4.84
S5	$\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.02}\text{Ta}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Er}_{0.02}$	5.15	96.2	3.98

2.2 热导率

S1~S5块体材料热导率如图4所示,其中,S5样品的热导率最高,均出现在 900°C 条件下(实验热导率约为 $4.889 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,模拟热导率约为 $6.567 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。对比发现,通过模拟得到的热导率数值要大于实验的结果。造成这种结果的其中一个原因是多元陶瓷体系实验样品中含有大量的点缺陷、裂纹、晶界和气孔等。模拟结果与实验结果相比,模拟结果比实验结果大的原因是MD模拟中理论模型只考虑了氧空位,没有加入点缺陷、裂纹、晶界和气孔等缺陷,导致模型相较于实际样品更加致密,没有晶界散射,使声子散射中心变少,因而热导率较模拟值更低。声子的平均自由程较实验值越大,则热导率比实验值也越大。声子的平均自由程可用式(6)描述为^[28]:

$$\frac{1}{l(\omega, T)} = \frac{1}{l_i(\omega, T)} + \frac{1}{l_p(\omega)} + \frac{1}{l_b} \quad (6)$$

式中: $l_i(\omega, T)$ 为声子-声子的平均自由程; $l_p(\omega)$ 为点缺陷散射所减少的平均自由程; l_b 为晶界散射所减少的平均自由程。

根据式(6)可知,点缺陷、晶界和位错等缺陷的存在导致声子的数量增加,提高了声子碰撞的概率,进一步增强了声子的散射,改变了声子的初始传热方向并释放其能量。同时碰撞引起能量损失,声子的传输发生减弱或终止,导致 $(\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)})\text{O}$ 陶瓷样品声子的平均自由程减小,热导率降低,声子散射与热导率成反比。S5的热导率最大,是因为S5掺杂氧化物的量在几组样品中最少,具有更少的氧空位,使得S5的声子散射较其他组弱,声子的平均自由程大。由于原子间距较窄,较小的晶格参数可能会阻碍声子传输,热导率的模拟结果比实验结果要大得多^[30]。模型尺寸(约 $10\sim 20 \text{ nm}$)比实际样品的尺寸小得多。计算模型的尺寸限制也导致热导率相差较大^[8, 31-32]。

从图4(b)可以看出,S5的测量值相较于其他几组,增加的幅度较大,这是由于实验热导率是通过样品的热扩散率、比热与密度的乘积计算获得。其中S1~S5的热扩散率变化不大,而S5样品的比热在 400°C 以后出现剧增。结合图3可以看出,造成这种变化的原因是S5试样内部存在较多的裂纹

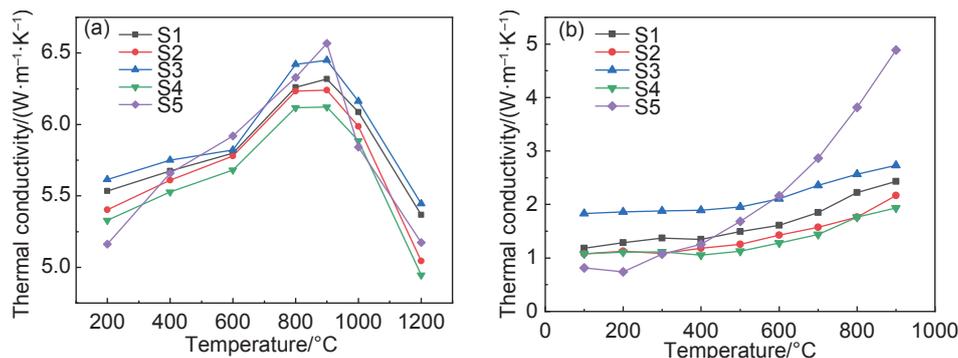


图4 $(\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)})\text{O}$ 材料的热导率 (a)模拟结果;(b)实验结果

Fig. 4 Thermal conductivities of $(\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)})\text{O}$ materials (a)simulation results; (b)experimental results

和孔隙有关。

除缺陷外,声子数量与温度也有关系。通常情况下,声子数与温度成正比,声子数与温度之间的关系可用式(7)表示^[33]:

$$n \propto k_B T \quad (7)$$

式中: n 为声子数; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为温度。

通过对比图 4(a)、(b)可以发现,在 200~900 °C 的范围内,模拟与实验得到的热导率的趋势基本相同,都是从 200 °C 开始随着温度的增加热导率升高,且均在 900 °C 下达到峰值,因此模拟研究是可行的。根据公式(7)可知,在低温条件下,随着温度的增加,声子数量逐渐增多,改善了声子之间的散射强度,随着温度的增加声子的平均自由程也在增加,使声子传热的能力增强,热导率随着温度的增加而增加,而在温度升高到一定值时,声子的平均自由程会达到极值,热导率趋于平缓。

热导率模拟结果反映出该模型声子平均自由程达到极限时的温度为 900 °C。在 900 °C 以后, S1~S5 的热导率开始随着温度的升高而降低。热导率的变化曲线在 900 °C 出现了一个拐点,这是由于在温度达到 900 °C 后,温度的增加会使声子的平均自由程减小^[34]。同时,温度的升高使得声子获得更多的能量,从而使声子与缺陷发生碰撞的几率大大增加,声子散射增强,热导率出现下降趋势。在声子的平均自由程达到最低时,热导率会降低到其极限值。这与文献 [35] 中所描述的,即对于一般固态晶体材料,热导率随温度的增加呈现先上升达到峰值后降低到某一极限值的趋势一致。

2.3 氧离子的均方位移

氧离子位移的平方与时间呈线性关系。用材料体系中迁移的氧离子位移来判断系统中氧离子的振动强度。 $(Zr_x Y_{(1-x/4)} Ta_{(1-x/4)} Ti_{(1-x/4)} Er_{(1-x/4)})O$

O 体系中 S1~S5 试样的氧离子在 900 °C 时的 MSD 曲线如图 5 所示。可以看出 $(Zr_x Y_{(1-x/4)} Ta_{(1-x/4)} Ti_{(1-x/4)} Er_{(1-x/4)})O$ 体系的 MSD 斜率在 900 °C 时的关系为: S5>S3>S1>S2>S4。结果表明:在 900 °C 时, $(Zr_x Y_{(1-x/4)} Ta_{(1-x/4)} Ti_{(1-x/4)} Er_{(1-x/4)})O$ 体系中 S5 的氧离子比其他几组样品的氧离子有更强烈的振动,传热特性更强,导热系数最大。

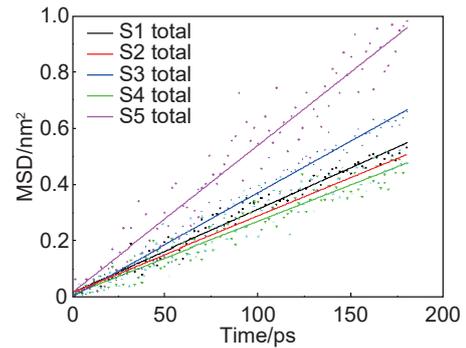


图 5 900 °C 样品 S1~S5 中 O²⁻均方位移
Fig. 5 MSD of O²⁻ in samples S1-S5 at 900 °C

2.4 孔隙率

孔隙率是影响陶瓷材料热导率的重要因素之一。为了研究孔隙率对 $(Zr_x Y_{(1-x/4)} Ta_{(1-x/4)} Ti_{(1-x/4)} Er_{(1-x/4)})O$ 体系材料热导率的影响,通过在样品模型上面开均匀的通孔,来探究其不同孔隙率下的各样品的热导率。

通过移除 $(ZrYTaTiEr)O$ 模型中选定区域内的原子来生成孔隙。孔沿模型的中心线排列,形成多孔 $(ZrYTaTiEr)O$ 。模型结构如图 6 所示,孔隙情况如表 4 所示,所有开孔样品在相同温度下各样品热导率随温度的变化如图 7 所示。由于 S5 模拟的热导率结果与其他几组样品相比,受温度影响多大,因此这里不讨论孔隙率对 S5 热导率的影响。

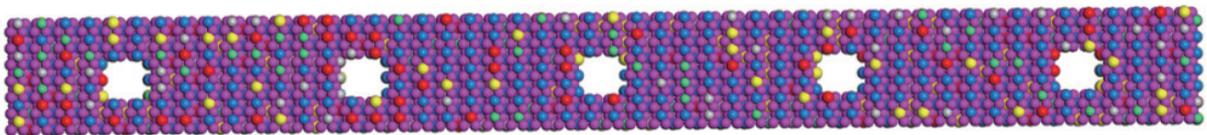


图 6 开孔后的模拟模型图

Fig. 6 Simulation model after opening hole

不同孔隙率下 S1~S4 在 200~1200 °C 的热导率变化如图 7 所示,可以发现含孔隙的样品中,不同温度条件下热导率大小关系均为: S3 > S1 > S2 > S4,这与块体样品的热导率在各温度下的大小关系一致,但含孔隙样品的热导率随温度变化趋势

开始发生变化,即从 200 °C 开始,样品的热导率随着温度的升高而逐渐减小。产生这样的原因由公式(5)可以看出,声子数量随温度的升高而增加,同时由于样品中孔隙的存在,同样可以增加声子的数量,并且孔隙这种缺陷可以增加声子碰撞的概率,

表4 $(\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)})\text{O}$ 多孔体系
Table 4 $(\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)})\text{O}$
porous system

Sample	Pore size/ nm^2	Amount	Porosity/%	Pitch-row/ nm
S1-S4	0.1×0.1	5	1.67	0.9
S1-S4	0.15×0.15	5	3.75	0.85
S1-S4	0.2×0.2	5	6.67	0.8
S1-S4	0.25×0.25	5	10.4	0.75
S1-S4	0.3×0.3	5	15	0.7

改变声子的传播方向, 释放能量后使得热导率下降。即孔隙的存在增大了其附近的声子散射, 降低

声子的平均自由程从而降低热导率。

通过对比相同温度下各样品热导率随孔隙率增加的变化趋势, 可以发现, 在固定温度下, 随着孔隙率的增加, 热导率下降, 但前后下降的幅度(斜率)有所不同, 即从孔隙率为 1.67% 开始, 随着孔隙率的增加, 热导率开始出现缓慢下降的趋势, 在孔隙率达到 6.67% 后, 热导率随孔隙率的增加而下降的趋势开始趋于稳定, 因此可以推测在孔隙率为 6.67% 前后, 元素组成与孔隙率对热导率的影响存在竞争关系, 即在孔隙率小于 6.67% 时, 热导率受孔隙率的影响程度不大, 主要是由元素组成决定热导率, 而在孔隙率大于 6.67% 时, 主导热导率的因素转为孔隙率, 因此热导率随孔隙率增大而降低。

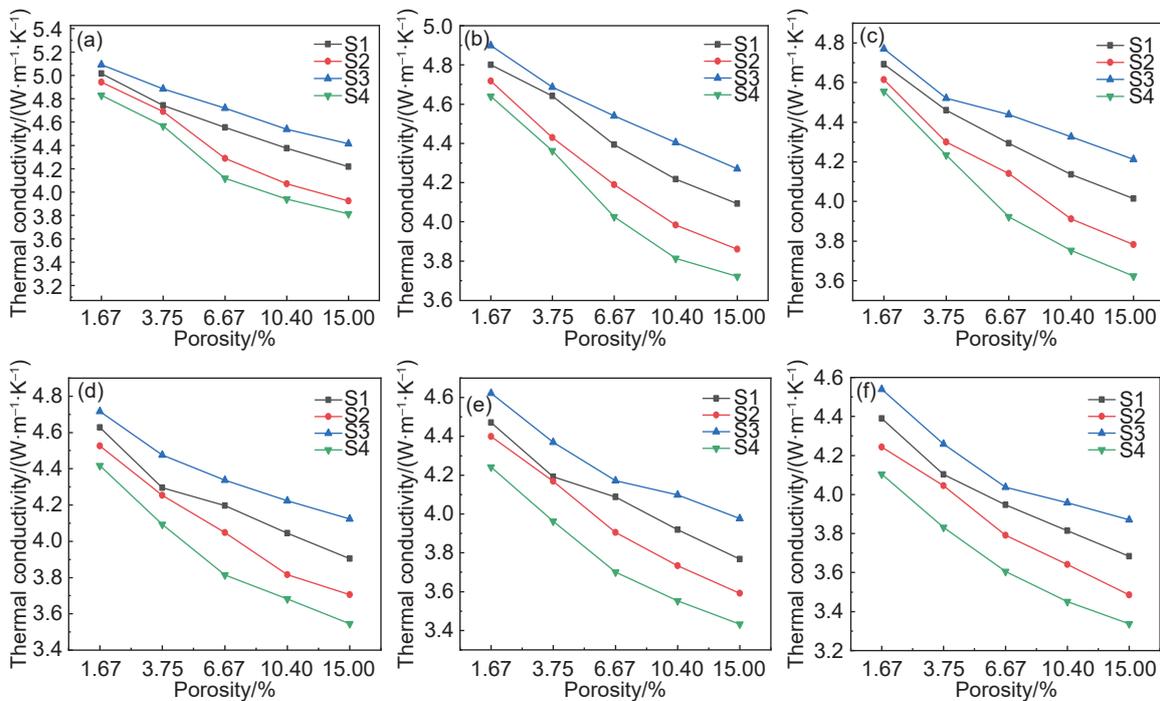


图7 不同孔隙率下 S1~S4 在 200~1200 °C 的热导率变化图 (a)200 °C; (b)400 °C; (c)600 °C; (d)800 °C; (e)1000 °C; (f)1200 °C;

Fig. 7 Thermal conductivities of S1-S4 at 200 °C to 1200 °C with different porosities (a) 200 °C; (b) 400 °C; (c) 600 °C; (d) 800 °C; (e) 1000 °C; (f) 1200 °C;

3 结论

(1) 通过比较实验和模拟的块体 $(\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)})\text{O}$ 陶瓷材料的热导率发现, $(\text{Zr}_{0.796}\text{Y}_{0.051}\text{Ta}_{0.051}\text{Ti}_{0.051}\text{Er}_{0.051})\text{O}$ 的导热系数最低 (900 °C 实测为 $1.935 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 900 °C 模拟为 $(6.123 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$, 隔热效果最好。

(2) 通过比较样品模拟与实验的热导率, 发现其在 200~900 °C 的趋势相同, 即都从 200 °C 开始

持续增加, 在 900 °C 达到峰值, 可以说明此模拟是可行的。

(3) 对于不同孔隙率下的 $(\text{Zr}_x\text{Y}_{(1-x/4)}\text{Ta}_{(1-x/4)}\text{Ti}_{(1-x/4)}\text{Er}_{(1-x/4)})\text{O}$ 陶瓷材料, 孔隙与样品的元素组成对热导率的影响存在竞争关系, 孔隙率偏小时元素组成对热导率的影响起主导作用, 而孔隙率大于某一定值时, 孔隙成为主要影响热导率的因素, 即存在临界值。而在本研究中此临界值为 6.67%。

参考文献:

- [1] POLLOCK T M, LIPKIN D M, HEMKER K J. Multi-functional coating interlayers for thermal-barrier systems [J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37(10): 923-931.
- [2] TSAI H L, TSAI P C. Performance of laser-glazed plasma-sprayed $(\text{ZrO}_2\text{-}12\%\text{Y}_2\text{O}_3)/(\text{Ni-}22\%\text{Cr-}10\%\text{Al-}1\%\text{Y})$ thermal barrier coatings in cyclic oxidation tests [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 71(1): 53-59.
- [3] PADTURE N P, GELL M, JORDAN E H. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications[J]. *American Association for the Advancement of Science*, 2002, 296(5566): 280-284.
- [4] 吴煦. 掺杂对 ZrO_2 基热障涂层用陶瓷材料抑红外辐射性能的影响 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
WU X. Effect of doping on infrared radiation suppression performance of ceramic materials for ZrO_2 based thermal barrier coatings[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [5] LASHMI P G, ANANTHAPADMANABHAN P V, UNNIKRISHNAN G, et al. Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(8): 2731-2745.
- [6] DANIEL B S S, MURTHY V S R, MURTY G S. Metal-ceramic composites *via in-situ* methods[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 68(2): 132-155.
- [7] 刘纯波, 林锋, 蒋显亮. 热障涂层的研究现状与发展趋势 [J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(1): 1-13.
LIU C B, LIN F, JIANG X L. Current state and future development of thermal barrier coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(1): 1-13.
- [8] ZHAO S S, SHAO C, ZAHIRI S, et al. Thermal transport in nanoporous yttria-stabilized zirconia by molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, 2018, 23(1): 38-44.
- [9] WANG Y W, WANG X L, WANG X Y, et al. Effect of CeO_2 on the microstructure and properties of plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ceramic coatings[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(10): 6390-6401.
- [10] JIANG K, LIU S B, WANG X. Low-thermal-conductivity and high-toughness $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ Co-stabilized zirconia ceramic for potential thermal barrier coating applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(11): 3986-3993.
- [11] TABATABAEIAN M R, RAHMANIFARD R, JALILI Y S. The study of phase stability and thermal shock resistance of a scandia-ceria stabilized zirconia as a new tbc material[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 752-762.
- [12] WEN W S, WANG X L, SUN X W, et al. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ coatings during high temperature and thermal shock resistance[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(8): 1-15.
- [13] KHAN M, ZENG Y, LAN Z H, et al. Reduced thermal conductivity of solid solution of 20% $\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2$ and 8% $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ prepared by atmospheric plasma spray technique[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(1): 839-842.
- [14] SHEN Z Y, LIU G X, MU R D, et al. Thermal property and failure behaviors of Gd doped LaZrCeO coatings with feathery microstructure[J]. *npj Materials Degradation*, 2022, 6(1): 17.
- [15] SHEN Z Y, LIU G X, MU R D, et al. Thermal property and failure behavior of LaSmZrO thermal barrier coatings by EB-PVD[J]. *iScience*, 2022, 25(4): 104106.
- [16] SHEN Z Y, LIU G X, MU R D, et al. Thermal property and failure mechanism of LaDyZrO thermal barrier coatings by electron beam physical vapor deposition[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 24(1): 100696.
- [17] ZHANG G R, WU Y Q. High-entropy transparent ceramics: review of potential candidates and recently studied cases[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2021, 19(2): 644-672.
- [18] CAO X Q, VASSEN R, FISCHER W, et al. Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature applications[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(17): 1438-1442.
- [19] WAN C L, PAN W, XU Q, et al. Effect of point defects on the thermal transport properties of $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: experiment and theoretical model[J]. *Physical Review B*, 2006, 74(14): 1-9.
- [20] WANG C H, WANG Y, FAN S, et al. Optimized functionally graded $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ thermal barrier coatings fabricated by suspension plasma spraying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649: 1182-1190.
- [21] SCHELLING P K, PHILLPOT S R. Mechanism of thermal transport in zirconia and yttria-stabilized zirconia by molecular-dynamics simulation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(12): 2997-3007.
- [22] WANG Z Z, BAI Y, FAN W, et al. Effect of Sc substitution on thermophysical properties of tetragonal ScYSZ : molecular dynamics simulation[J]. *Computational Materials Science*, 2020, 174: 109478.
- [23] 赵梦甜, 龙芸, 王玉璋. 基于分子动力学模拟的 YSZ 基热障涂层导热性能分析 [J]. *陶瓷学报*, 2019, 40(3): 295-300.
ZHAO M T, LONG Y, WANG Y Z. Thermal conductiv-

- ity of yttria-stabilized zirconia-based thermal barrier coatings by molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Ceramics*, 2019, 40(3): 295-300.
- [24] TUNG K L, CHANG K S, HSIUNG C C, et al. Molecular dynamics simulation of the complex dopant effect on the super-ionic conduction and microstructure of zirconia-based solid electrolytes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 73(1): 13-19.
- [25] BRINKMAN H W, BRIELS W J, VERWEIJ H. Molecular dynamics simulations of yttria-stabilized zirconia[J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, 247(4/6): 386-390.
- [26] DWIVEDI A, CORMACK A N. A computer simulation study of the defect structure of calcia-stabilized zirconia[J]. *Philosophical Magazine A*, 1990, 61(1): 1-22.
- [27] KILO M, ARGIRUSIS C, BORCHARDT G, et al. Oxygen diffusion in yttria stabilised zirconia-experimental results and molecular dynamics calculations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(11): 2219-2224.
- [28] DU A B, WAN C L, QU Z X, et al. Thermal conductivity of monazite-type REPO_4 (RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd)[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(11): 2687-2692.
- [29] DONOVAN B F, FOLEY B M, IHLEFELD J F, et al. Spectral phonon scattering effects on the thermal conductivity of nano-grained barium titanate[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(8): 082907.
- [30] CHEN S H, XIANG J Y, HUANG J H, et al. Microstructures and properties of double-ceramic-layer thermal barrier coatings of $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ made by atmospheric plasma spraying[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 340: 173-181.
- [31] SHAHRAKI M G, ZEINALI Z. Effects of vacancy defects and axial strain on thermal conductivity of silicon nanowires: a reverse nonequilibrium molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 85: 233-238.
- [32] ZHAO H, WEI D S, ZHOU L, et al. Thermal conductivities of graphyne nanotubes from atomistic simulations[J]. *Computational Materials Science*, 2015, 106: 69-75.
- [33] GOH W F, YOON T L, KHAN S A. Molecular dynamics simulation of thermodynamic and thermal transport properties of strontium titanate with improved potential parameters[J]. *Computational Materials Science*, 2012, 60: 123-129.
- [34] FENG Y, ZHU J, TANG D W. Molecular dynamics study on heat transport from single-walled carbon nanotubes to Si substrate[J]. *Physics Letters A*, 2015, 379(4): 382-388.
- [35] CLARKE D R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 163/164: 67-74.

收稿日期: 2022-04-08; 修订日期: 2023-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(51705474); 河南省自然科学基金(212300410298); 河南省科技攻关项目(232102320213)

通讯作者: 陈宇慧(1986—), 女, 博士, 副教授, 主要从事先进复合材料的制备与热物理性能多尺度研究, E-mail: chenyh@zzuli.edu.cn

(责任编辑: 曹茂生)