

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20200721003

环境障涂层用纳米结构 Yb_2SiO_5 粉体喂料的制备与表征

邓路炜, 张晓东, 王东升, 王 铀
(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 纳米结构稀土硅酸盐涂层被认为是未来新型环境障涂层的发展方向, 其中 Yb_2SiO_5 由于与中间层莫来石的热物性能匹配良好、优异的抗水氧腐蚀能力成为非常有发展前景的环境障涂层面层候选材料。从材料制备的角度出发, 探索纳米结构 Yb_2SiO_5 喂料制备工艺并对喂料进行物相、组织结构和性能表征。采用喷雾造粒加固相烧结的方法制备了纳米结构 Yb_2SiO_5 喷涂粉体喂料, 探索了制备高纯度 Yb_2SiO_5 的固相烧结工艺, 后续通过等离子处理改善粉体喂料的喷涂性能。借助 X 射线衍射仪研究了粉体喂料的物相, 采用扫描电镜、透射电镜研究了粉体喂料的形貌与微观结构。结果显示, 固相烧结工艺采用在 1500 °C 下保温 4 h, 再将得到的粉体喂料等离子处理可得到高纯度的 Yb_2SiO_5 喷涂粉体喂料, 等离子处理之后的喂料为纳米结构, 喂料粒度分布均符合等离子喷涂要求, 喂料具有良好的流动性和致密性。

关键词: 喷雾干燥; 等离子喷涂; Yb_2SiO_5 ; 喂料

中图分类号: TG174.44; V261

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)06-0108-10

Preparation and Characterization of Nanostructured Yb_2SiO_5 Feedstock for Environmental Barrier Coatings

DENG Luwei, ZHANG Xiaodong, WANG Dongsheng, WANG You

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Nanostructured rare earth silicate coatings are considered to be the development direction of new environmental barrier coatings in the future. The thermophysical properties of Yb_2SiO_5 and the interlayer mullite are well matched and have excellent water and oxygen corrosion resistance. It is considered to be a very promising candidate for environmental barrier coating surface layer. From the perspective of material preparation, explored the preparation process of nano-structured Yb_2SiO_5 feedstock and characterized its phase, structure and performance. The spray granulation and solid phase sintering method was used to prepare nanostructured Yb_2SiO_5 sprayed feedstock, and the solid phase sintering process for preparing high-purity Yb_2SiO_5 was explored, and plasma treatment was used to improve the spraying performance of the feedstock. The phase of the feedstock was studied with the aid of X-ray diffractometer, the morphologies and microstructure of the feedstock were studied by scanning electron microscope and transmission electron microscope, and the fluidity, bulk density, tap density and particle size distribution of the final feedstock were tested. Results show that the solid-phase sintering process adopts heat preservation at 1500 °C for 4 h, and then plasma treatment of the feedstock can obtain high-purity Yb_2SiO_5 sprayed feedstock. The feedstock after plasma treatment is nano-structured and the particle size distribution of the feedstock meets the requirements of plasma spraying, and the feedstock has good fluidity and compactness.

Keywords: spray drying; plasma spraying; Yb_2SiO_5 ; feedstock

收稿日期: 2020-07-21; 修回日期: 2020-11-25

通信作者: 王铀(1954—), 男(汉), 教授, 博士; 研究方向: 纳米表面工程; E-mail: wangyou@hit.edu.cn

基金项目: 国家科技重大专项(2017-V I -0020-0093)

Fund: Supported by National Science and Technology Major Project(2017-V I -0020-0093)

引用格式: 邓路炜, 张晓东, 王东升, 等. 环境障涂层用纳米结构 Yb_2SiO_5 粉体喂料的制备与表征[J]. 中国表面工程, 2020, 33(6): 108-117.

DENG L W, ZHANG X D, et al. Preparation and characterization of nanostructured Yb_2SiO_5 feedstock for environmental barrier coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(6): 108-117.

0 引言

如今,随着我国现代航空工业的发展,对航空发动机的要求越来越高,即航空发动机的推重比、进口温度要求也越来越高。采用传统镍基高温合金材料的发动机的耐高温性能与结构效率低,很难适应新一代高推重比发动机的要求^[1]。与高温合金相比,硅基结构陶瓷具有耐高温、低密度、高强度、韧性好以及抗蠕变等优良特性等优点,是高推重比航空发动机热端部件的理想材料^[2]。而硅基结构陶瓷在发动机工作环境下,表面生成的 SiO_2 保护层和水蒸气发生反应生成易剥落的 $\text{Si}(\text{OH})_4$,导致材料性能的迅速下降^[3]。所以陶瓷材料最需要的是一层耐水氧腐蚀、耐熔盐等腐蚀的环境障涂层(Environmental barrier coating, EBC)。目前,环境障涂层研究最多的是美国 NASA,他们将研究的环境障涂层分为了六代,事实上准确来说是三代,其余方法是在第三代基础上进行改良^[4]。

第一代环境障涂层主要是指在 SiC 、 Si_3N_4 等结构陶瓷表面用等离子喷涂的方法沉积的莫来石涂层^[5]。但是莫来石喷涂中产生的亚稳态相在使用过程中导致涂层开裂及分层现象的产生^[6]。针对这一问题,NASA 的研究小组改进了等离子喷涂工艺在涂层的沉积过程中避免了相转变过程的产生^[7]。后续 NASA Glenn 中心的研究小组通过在莫来石涂层表面制备 YSZ 层,形成莫来石+YSZ 多层涂层以提高其抗水氧腐蚀性能^[8]。但是由于 YSZ 的 CTE(热膨胀系数)较高(比莫来石和 SiC 高两倍以上),涂层在热循环过程中产生微裂纹,水蒸气渗入到涂层内部与莫来石涂层发生反应,造成涂层失效^[9]。

第二代环境障涂层是指在第一代环境障涂层基础上进行结构改良形成的包括硅基底涂层、莫来石(或莫来石+BSAS)中间层、BSAS 面层共同组成的拥有多层结构的涂层体系,该涂层体系具有在工作环境中更好的热稳定性,热膨胀系数和弹性模量较低,与莫来石匹配性好,能够在一定程度上降低涂层内部应力^[10-11]。目前 BSAS 涂层体系已有一定的应用,但是高温稳定性较差、高温高速燃烧条件下极易挥发是 BSAS 涂层体系存在的主要问题^[12]。除此之外,在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的工作环境,BSAS 会与莫来石中的 SiO_2 发生反应生

成低熔点的(约为 $1300\text{ }^\circ\text{C}$)玻璃相,玻璃相的存在使得工作温度高于 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,使涂层结合力降低,涂层内应力增加,导致涂层失效^[11-12]。

由于第二代环境障涂层存在种种不足,NASA 在后来的研究中致力于找到一种新的涂层面层以取代 BSAS,这就要求新的面层材料需要在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 时具有较好的热稳定性,并且与莫来石或者莫来石+BSAS 中间层具有良好的化学稳定性和机械稳定性^[13]。图 1 为新一代 EBC 的发展要求。美国 NANS 研究中心的 Lee 等^[14]的研究发现,与第二代环境障涂层相比,稀土硅酸盐可以进一步提高环境障涂层的使用温度,稀土硅酸盐材料取代第二代环境障涂层形成了新的研究热点。在稀土硅酸盐材料中,尤其是 Y 和 Yb 的单双硅酸盐具有低热膨胀系数、优异的高温稳定性和化学稳定性、良好的耐水蒸气腐蚀性,因此可设计为硅基陶瓷复合材料的环境障涂层材料^[15-18]。随着研究的深入,第三代环境障涂层系统形成了由 Si 粘结层、莫来石中间层和稀土硅酸盐表层组成的结构^[19]。

关于硅酸镱的研究早先的工作主要集中在单相的制备,温海明等^[20]采用溶胶凝胶法制备微米结构单相 Yb_2SiO_5 粉体;陈艳霞等^[21]将 SiO_2 凝胶粉末与 Yb_2O_3 粉末均匀混合通过固相反应合成了微米结构 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 单相粉并说明 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的固相合成与是分步进行的;雍翔等^[22]研究了熔盐法制备硅酸镱粉体的优势,比较了溶胶凝胶法和熔盐法制备硅酸镱粉体的热导率。随着纳米材料科学与技术的发展,由于纳米材料具有一些独特效应而表现出独特的性能,因此纳米结构材料的研究与制备成为热点之一。本研究在第三代环境障涂层的基础上,关注硅酸镱面层性能,制备了可用于等离子喷涂的纳米结构 Yb_2SiO_5 喂料,为稀土硅酸盐涂层在航空发动机上的应用提供试验和理论依据。

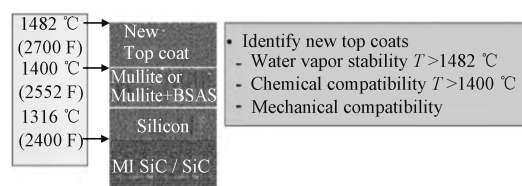


图1 新一代 EBC 的发展要求^[13]

Fig. 1 Development requirements of new generation EBC

1 试 验

1.1 原材料准备与检测

试验采用的原始粉体为纳米级的 Yb_2O_3 和 SiO_2 ,均购买于宁波金雷纳米材料科技有限公司,试验所用聚乙烯醇(PVA)购买于天津市科密欧化学试剂有限公司。图 2 和图 3 为原料的形貌及 XRD 图谱。从图中可以看出原始粉体晶粒尺寸在几十纳米以下,但是形貌不规则。纳米级粉体不适用于热喷涂,而且流动性也差,所以粉体造粒不仅仅是为了烧结产生 Yb_2SiO_5 ,也是为了获得流动性好、振实密度高的球形粉体喂料。根据 XRD 测试结果依谢乐公式计算了粉体的晶粒直径, Yb_2O_3 晶粒尺寸为 29.4 nm,而 SiO_2 为非晶。

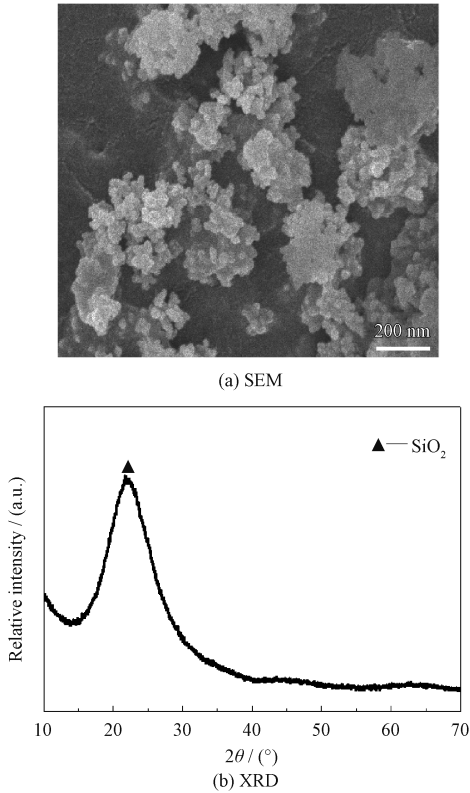


图 2 SiO_2 形貌及 XRD 图谱
Fig. 2 SiO_2 morphology and XRD patterns

1.2 喷涂粉体喂料的制备方法

硅酸铽的化学计量式为 Yb_2SiO_5 , Yb_2O_3 和 SiO_2 的质量分数分别为 86.77%和 13.23%,按照此比例配料。球磨混料时,首先将水和磨球放入球磨机中搅拌,然后依次加入各种纳米粉末,待

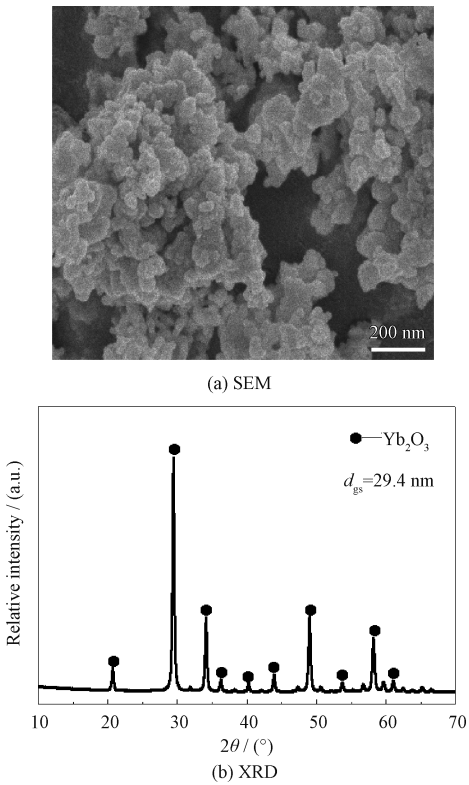


图 3 Yb_2O_3 形貌及 XRD 图谱
Fig. 3 Yb_2O_3 morphology and XRD patterns

粉末与水搅拌均匀后,向混合物中加入 1%的 PVA 胶水,PVA 加入的时间应在 Yb_2O_3 与 SiO_2 粉体球磨混合均匀后,以防止形成大量单一粉体的团聚体而不利于后续的固相反应。粉末,磨球、水、PVA 的添加比例如表 1 所示,球磨 24 h 之后,将得到的浆料用于喷雾干燥。

喷雾造粒就是将球磨好的浆料用机械泵抽入雾化喷枪,经过喷枪将浆料喷出后雾化成球形小液滴,球形小液滴经干燥塔干燥之后便会形成球形喂料。文中采用上海雅程仪器设备有限公司 YC-018 型喷雾干燥机,喷雾造粒参数如表 2 所示。

表 1 球磨制浆参数	
Table 1 Ball milling pulping parameters	
Parameter	Value
Stoichiometric ratio of Yb_2O_3 and SiO_2	1 : 1
Water to material ratio	2 : 1
Ball material ratio	1 : 1
PVA to material quality ratio	1 : 100
Ball milling time/h	24

表 2 喷雾造粒参数

Table 2 Spraying granulation parameters

Parameter	Value
Inlet temperature/℃	250
Outlet temperature/℃	130
Peristaltic pump rate/(r/min)	45~55
Needle speed/min	15

为了解粉体喂料在加热过程中发生的反应,更好的制定粉体喂料固相反应工艺,对喷雾干燥后的 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 喂料进行差热-热重分析。试验仪器为 STA449F3 型 TG/DSC 同步热分析仪。测试时采用氧化铝坩埚装粉,由于反应物都为氧化物, $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 喂料测试气氛为空气,测试温度范围均为室温至 1450 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

将混合粉体置入高温空气中依制定好的工艺曲线进行进行固相烧结,由于反应物均为氧化物,因此使用普通的高温空气炉即可进行烧结,设备采用德国 Nabertherm(1700 ℃)高温炉。

为了提升粉体喂料的性能,固相烧结后可以对粉体进行等离子处理。通常喷雾干燥后的粉末相对来说流动性不是很好,球形度和致密度也都较差,且球面粗糙,而经过等离子处理之后粉末的球形度和表面光滑度得到了提高,致密度和流动性也会明显提高。文中使用的设备为 Metco 9 M 等离子喷涂系统,处理参数如表 3 所示。

表 3 等离子处理采用的工艺参数

Table 3 Process parameters used in plasma treatment

Parameter	Value
Flow rate of primary gas/(SCFH *)	120
Flow rate of carrier gas/(SCFH)	50
Spray current/A	500
Spray voltage/V	50
Powder giving rate/(g·min ⁻¹)	40
Spraying distance/cm	40
Spraying speed/(mm·s ⁻¹)	30

1.3 粉体喂料的表征方法

采用 X-Pert3 Powder 型 X 射线衍射仪对所制粉体喂料及其涂层进行了物相分析,采用谢乐公式计算平均晶粒尺寸。测试扫描速度为 10°/min,步长为 0.006 565°,扫描范围为 10°~90°仪器所采用的加速电压和加速电流分别为 40 kV 和 40 mA。

采用 QUANTA200 型扫描电镜观察了喂料的显微组织形貌,应用 JEOL 2100F 型透射电子显微镜观察了经过等离子处理过后粉体喂料的形貌,观察用加速电压为 200 kV,线分辨率为 0.14 nm,点分辨率为 0.23 nm。

采用丹东百特 BT-301 型振实密度测试仪测量了粉体喂料的松装密度和粉体的振实密度;采用 LDBT-200/FL4-1 型霍尔流量计测试了粉体喂料的流动性,漏斗孔径为 5 mm。所有测试重复 3 次,取平均值。

采用丹东百特 Bettersize3000 粒度分布仪(测量粉体粒径范围:0.01~3500 μm);测量时间:约 30 s(从开始测量到显示分析结果);样品量:0.01~5 g;分散液量:约 200 mL(使用流动池)对喂料粒度进行了粒度测试。

2 结果与讨论

2.1 喷雾造粒后粉体物相与形貌

如图 4 为喷雾造粒粉体的物相分析结果,从图中可看出粉体的物相为 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, SiO_2 为非晶,衍射峰峰强较小且与 Yb_2O_3 衍射峰部分重合,通过谢乐公式计算其平均晶粒尺寸为 26.4 nm。

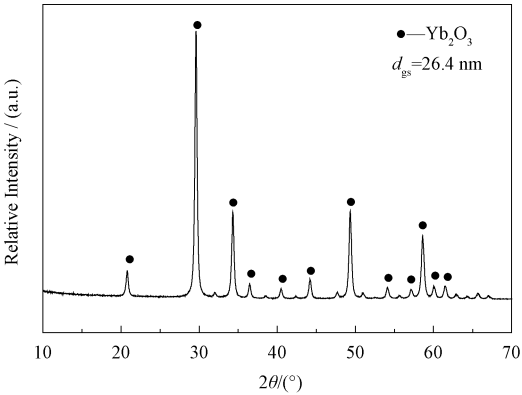


图 4 喷雾造粒后 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ after spraying granulation

利用 SEM 观察喷雾造粒后粉体形貌如图 5 所示。从喷雾造粒后 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 的粉体形貌图中可以看出造粒后的纳米粉末很好地团聚在了一起,粉体粒径大致在十几微米到几十微米的范围,整体上粉体颗粒球形度较好,表面较为光滑,符合喷涂要求。

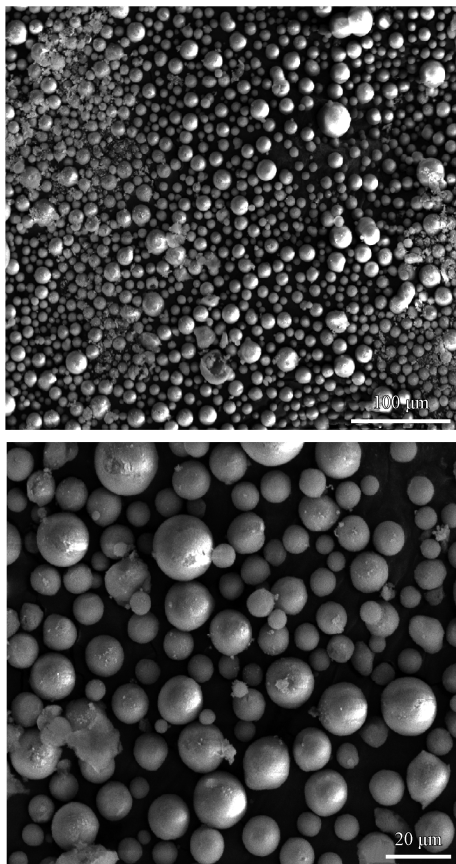
图5 喷雾造粒后 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 的粉体形貌

Fig. 5 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ powder morphologies after spraying granulation

2.2 TG-DSC 曲线的测定与固相反应工艺制定

对喷雾干燥后的 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ (1%PVA) 混合粉体测定其 TG-DSC 曲线如图 6 所示,从图中可以看出在 420 °C 附近有一微弱的吸热峰且粉末失重约 1%,由聚乙烯醇(PVA)在 354.86 °C 以上挥发可知第一个吸热峰及失重现象为聚乙烯醇(PVA)挥发产生。在 450~1000 °C 温度区间内,放热曲线平滑,说明并无化学反应发生,在 1050 °C 附近有一明显的吸热峰,说明 Yb_2O_3 和 SiO_2 在此温度附近开始大量反应。在温度高于 1050 °C 后,没有再出现明显的放热峰,但放热曲线的斜率在不停变化,直至 1500 °C 左右吸热速率发生转折,转变停止。

根据纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ (含 1%PVA) 粉体的 TG-DSC 曲线制定了烧结工艺曲线,如图 7 所示。设定了分别用 1080、1200、1300、1400 和 1500 °C 作为烧结温度,同时设置了保温时间为 2、4 和 6 h 作为对比,以研究烧结温度和保温时间对纳

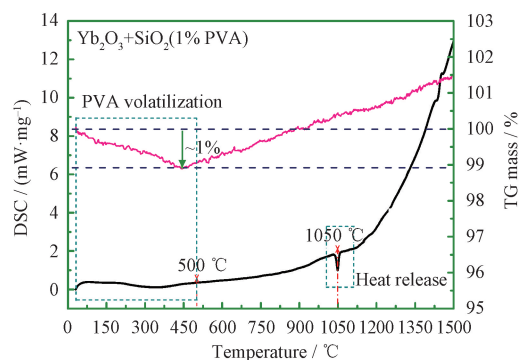


图6 纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ (1%PVA) 粉体 TG-DSC 曲线
Fig. 6 TG-DSC curve of nano- $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ (1% PVA) powder

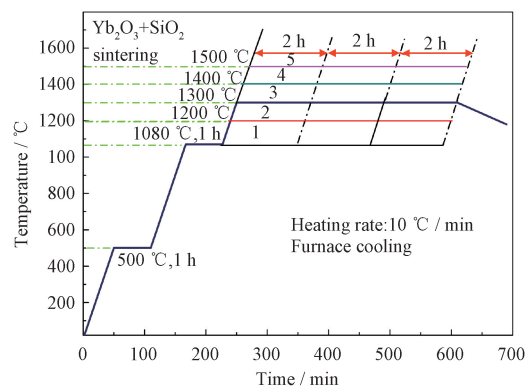


图7 纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ (1%PVA) 粉体烧结工艺曲线
Fig. 7 Sintering process curve of nano- $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ (1% PVA) powder

米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 固相反应产物的影响。固相反应中升温速率均为 10 °C/min,冷却方式为随炉冷却。

2.3 烧结温度对 Yb_2SiO_5 合成的影响

按照图 7 所示工艺曲线 1、2、3、4、5 以不同温度在马弗炉中加热纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ (1%PVA) 粉体。图 8 所示为纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ (1%PVA) 在不同温度保温 2 h 后产物 XRD 图谱,可以看出所有温度下固相反应后的主要产物为 Yb_2SiO_5 但都有不同含量的 Yb_2O_3 未反应完全而留有剩余,随温度升高 Yb_2O_3 剩余量越来越少。

根据 XRD 图谱分析粉体各物相含量并计算粉体平均晶粒尺寸,纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 粉体在 1080 和 1200 °C 保温 2 h 后产物中 Yb_2O_3 含量较多,占粉体总重量的 20% 左右,产物平均晶粒尺寸在 60~70 nm 之间,而在 1300、1400 和 1500 °C

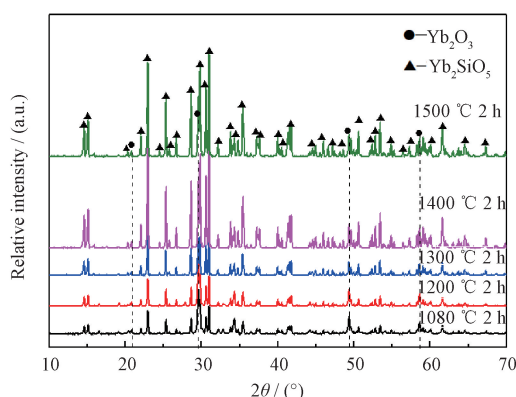


图8 纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (1%PVA) 在不同温度保温 2 h 后产物 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of the product of nano- $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (1%PVA) after holding at different temperatures for 2 h

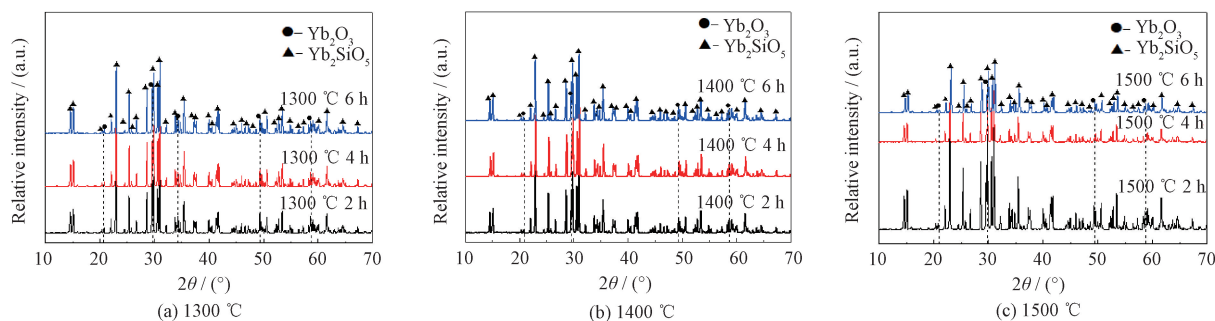


图9 纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 在 1300、1400 和 1500 °C 保温不同时间产物 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of nano- $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ products incubated at 1300, 1400 and 1500 °C for different holding time

根据 XRD 图谱分析粉体各物相含量并计算粉体平均晶粒尺寸可以得知在 1300 °C 随保温时间增加,产物中 Yb_2O_3 含量有所降低,在保温时间由 2 h 延长至 4 h 后 Yb_2O_3 含量为 6.2%,在保温 6 h 后产物中 Yb_2O_3 含量降低至 6.0%,粉体平均晶粒尺寸随保温时间延长有一定增加,最大已达到 91.8 nm;在 1400 °C 随保温时间增加,产物中 Yb_2O_3 含量继续降低,但降低量很小,保温 2、4 和 6 h 后产物中 Yb_2O_3 含量分别为 6.0%、5.8%、5.6%,由此可见在 1400 °C 下保温时间对产物物相影响不大,保温 6 h 后产物中 Yb_2O_3 含量降低至 5.6%,粉体平均晶粒尺寸在 90 nm 左右;在 1500 °C 保温 2、4 和 6 h 后产物中 Yb_2O_3 含量均保持在 5.5% 不变,且粉体的平均晶粒尺寸在 90 nm 左右,可以认为这是一个比较明显的标志,说明在 1500 °C 下保温时间的延长对产物中 Yb_2O_3 含量无明显

保温 2 h 后产物中 Yb_2O_3 含量较 1080 和 1200 °C 分别大量减少至 7.8%、6.0%、5.5%,粉体平均晶粒尺寸也迅速变大,在 80~90 nm。由此我们可以得知随温度升高,固相反应后产物中 Yb_2O_3 含量减少,在 1300 °C 以后 Yb_2O_3 含量迅速下降,同时产物平均晶粒尺寸变大,但仍在纳米晶范围内。

2.4 保温时间对 Yb_2SiO_5 合成的影响

为了提高产物 Yb_2SiO_5 纯度,在 1300、1400 和 1500 °C 下延长保温时间至 4 和 6 h,研究保温时间对 Yb_2SiO_5 合成的影响。如图 9 所示为纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (1% PVA) 分别在 1300、1400 和 1500 °C 保温 2、4 和 6 h 后产物 XRD 图谱。

影响,应该通过考虑其他方法来尝试降低产物中 Yb_2O_3 含量。

2.5 添加 SiO_2 对 Yb_2SiO_5 合成的影响

纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 在 1500 °C 下保温 2、4 和 6 h 后产物中 Yb_2O_3 含量保持在 5.5% 不变,考虑在喷雾干燥后的粉末中加入与剩余 Yb_2O_3 摩尔比 1:1 的 SiO_2 并球磨,尝试降低固相反应后产物中剩余 Yb_2O_3 的含量。如图 10 所示为纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (+ SiO_2) 在 1500 °C 不同保温时间产物 XRD 图谱。

根据 XRD 图谱分析粉体各物相含量并计算粉体平均晶粒尺寸。加入额外 SiO_2 后在 1500 °C 下保温 2、4 和 6 h 后产物中 Yb_2O_3 含量较未加入 SiO_2 前有明显降低,在 1500 °C 下保温 4 和 6 h 后产物中 Yb_2O_3 含量可降低至 1.5% 和 1.4%,但在 1500 °C 下保温 6 h 后粉

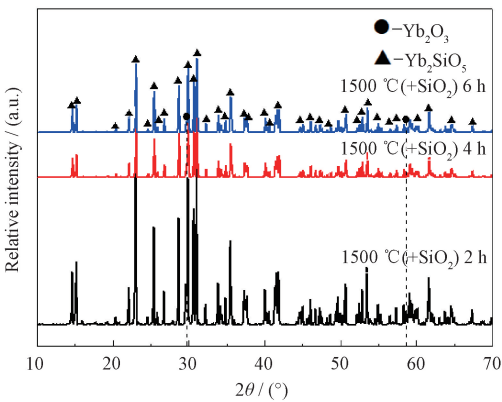


图 10 纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2(+\text{SiO}_2)$ 在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 不同保温时间产物 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of nano- $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2(+\text{SiO}_2)$ at $1500\text{ }^\circ\text{C}$ for different holding time

体平均晶粒尺寸为 91.6 nm , 其晶粒尺寸可能在后续处理中容易突破纳米晶范围, 且保温 4 和 6 h 后产物中 Yb_2O_3 含量差别不大, 从多方面考虑故文中最终选用在喷雾造粒后的粉体中加入过量 SiO_2 在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 合成 Yb_2SiO_5 。

2.6 等离子处理后粉体喂料的物相与形貌

如图 11 所示为对纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2(+\text{SiO}_2)$ 在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 后产物等离子处理前后的 XRD 图谱对比, 标识 pt 为等离子处理后的喂料 XRD。

根据 XRD 图谱分析粉体各物相含量并计算粉体平均晶粒尺寸, 与等离子处理前的产物 XRD

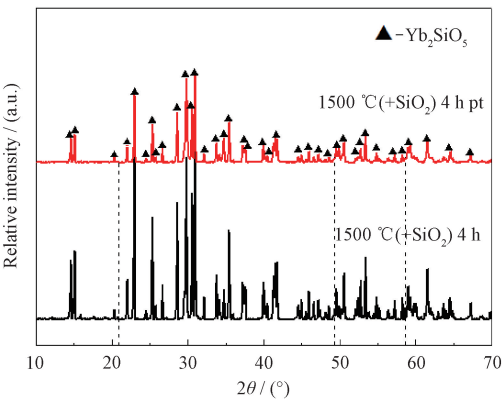


图 11 纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2(+\text{SiO}_2)$ 在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 产物等离子处理前后的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of nano- $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2(+\text{SiO}_2)$ product at $1500\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h before and after plasma treatment

图谱对比, 在等离子处理后的产物 XRD 图谱中已检测不到 Yb_2O_3 对应的衍射峰, XRD 产物分析报告中 Yb_2O_3 相含量为 0% , 并且粉体在经过等离子处理后其平均晶粒尺寸变为 61.1 nm 。由此可以看出, 等离子处理对粉体的物相有一定影响, 且等离子处理可以减小粉体的平均晶粒尺寸。

如下表 4 为整个喂料制备探索过程汇总, 标识 pt 为等离子处理后的喂料, 从表中可以看出随着喂料制备工艺的不断优化所得的产物中 Yb_2O_3 含量不断降低, 证明努力方向是正确的, 由此最后确定的制备喂料工艺为在造粒后粉末中加入额外 SiO_2 后在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 后等离子处理。

利用 SEM 观察等离子处理前后粉体的表面和截面形貌, 如图 12 所示为 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 的

表 4 纳米 $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 在不同处理条件下产物分析

Table 4 Product analysis of nano- $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ under different treatment conditions

Solid phase reaction conditions	$\text{Yb}_2\text{O}_3/\%$	Average grain size (XS)/nm
$1080\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ h}$	20.8	67.4
$1080\text{ }^\circ\text{C}, 4\text{ h}$	14.2	67.9
$1080\text{ }^\circ\text{C}, 6\text{ h}$	13.3	68.5
$1200\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ h}$	18.2	69.4
$1200\text{ }^\circ\text{C}, 4\text{ h}$	12.1	70.1
$1200\text{ }^\circ\text{C}, 6\text{ h}$	10.9	70.9
$1300\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ h}$	7.8	85.2
$1300\text{ }^\circ\text{C}, 4\text{ h}$	6.2	85.8
$1300\text{ }^\circ\text{C}, 6\text{ h}$	6.0	91.8
$1400\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ h}$	6.0	89.5
$1400\text{ }^\circ\text{C}, 4\text{ h}$	5.8	86.4
$1400\text{ }^\circ\text{C}, 6\text{ h}$	5.6	90.5
$1500\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ h}$	5.5	89.9
$1500\text{ }^\circ\text{C}, 4\text{ h}$	5.5	91.6
$1500\text{ }^\circ\text{C}, 6\text{ h}$	5.5	92.2
$1500\text{ }^\circ\text{C} (+\text{SiO}_2), 2\text{ h}$	2.2	86.4
$1500\text{ }^\circ\text{C} (+\text{SiO}_2), 4\text{ h}$	1.5	88.7
$1500\text{ }^\circ\text{C} (+\text{SiO}_2), 6\text{ h}$	1.4	91.6
$1500\text{ }^\circ\text{C} (+\text{SiO}_2), 4\text{ h pt}$	0	61.1

粉末在等离子处理前后的表面形貌。从图 12(a)中可以看出,烧结后粉体的球形度较差,粉体表面非常粗糙,呈毛刺状,光滑度较差,这样的粉体通常流动性比较差。从图 12(b)中可以看出经过等离子处理后粉体的球形度非常好,粉体的表面光滑度大大提高,这样的粉体通

常流动性较好,这说明等离子处理能极大地提升粉体球形度和表面光滑度,从而大大提升粉体的流动性。如图 13 所示为 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 的粉末在等离子处理前后的截面形貌。等离子处理可以增加粉体的致密度,提高粉体的喷涂性能。

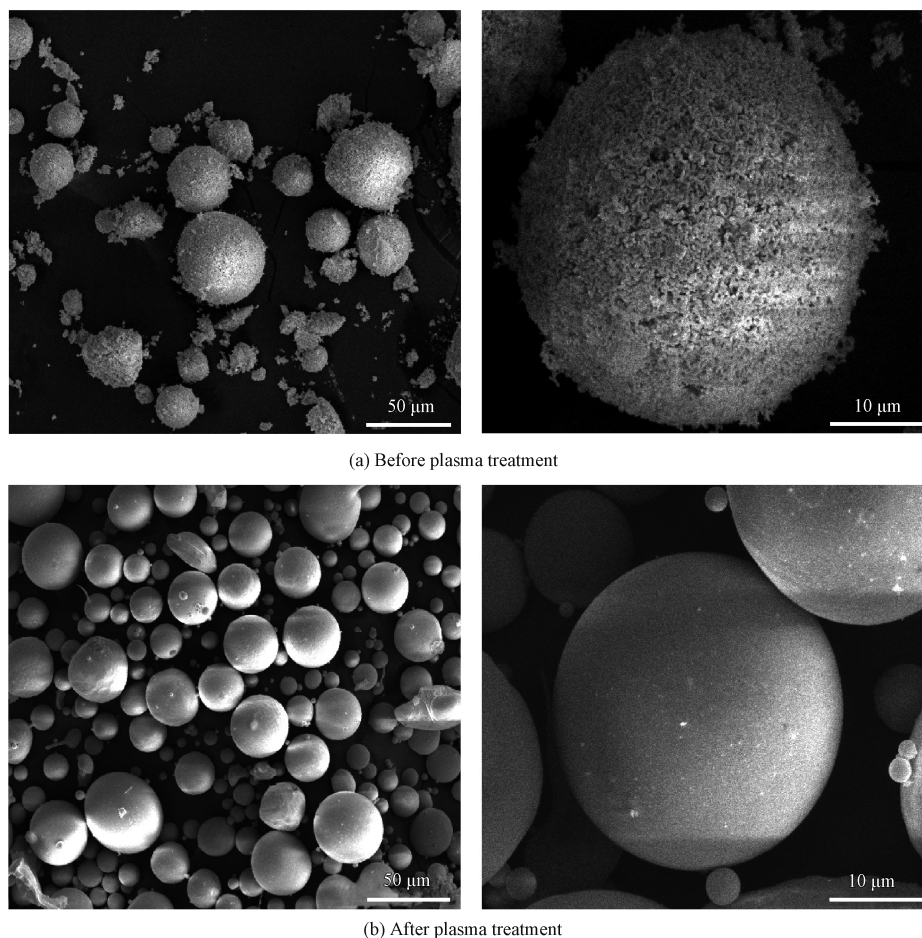


图 12 喂料的表面形貌

Fig. 12 Feedstock surface morphologies

与微米结构涂层相比,纳米结构涂层通常具有更高的结合强度、断裂韧性和热导率,要想获得纳米结构的涂层,首先要获得纳米结构的喷涂喂料,试验中观察了所制备喂料在透射电子显微镜下的形貌,图 14 为粉体喂料 TEM 分析的结果。从图中可以看出所得喂料的晶粒尺寸都在 100 nm 以下,尺寸大约分布在 30 nm 到 70 nm 之间,这之前由 XRD 图谱计算的平均晶粒尺寸结果吻合,喂料的微观结构为纳米晶。

2.7 粉体喂料的性能表征

表 5 所示为试验制得的喷涂粉体喂料的粒度、流动性、振实密度和松装密度等性能测试数据。从表中可以看出,喂料的平均粒径为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 左右,适合大气等离子喷涂,同时 D_{50} 与 D_{90} 相差不大,说明粉末的粒度较均匀,符合预期要求;而振实密度、松装密度数值较大,说明经过等离子处理后的粉体非常致密,同时喂料流动性也非常好达到了 166.67 g/min ,说明制备的粉体喂料适合等离子喷涂。

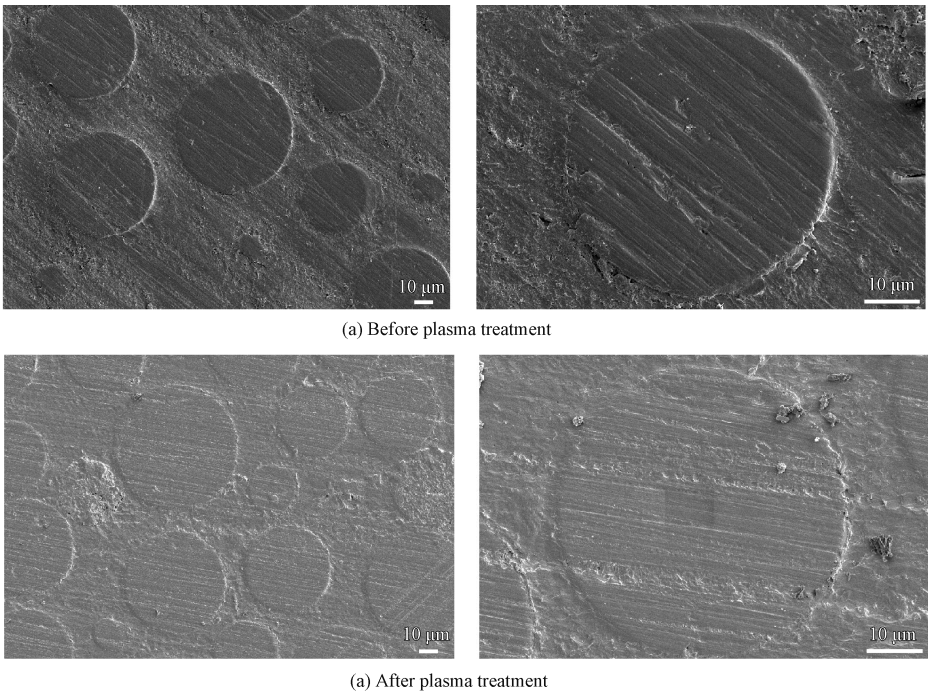


图 13 喂料的截面形貌

Fig. 13 Cross-section morphologies of feedstock

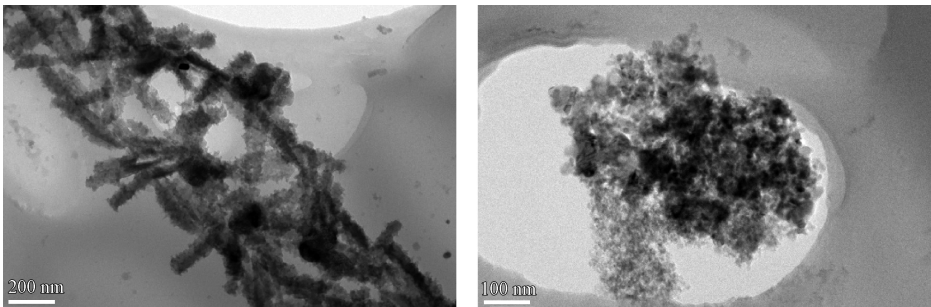


图 14 喂料等离子处理后的 TEM 形貌

Fig. 14 TEM morphologies of feedstock after plasma treatment

表 5 喷涂喂料的密度、流动性和粒度等分布
Table 5 Density, flowability and particle size distribution of feedstock

Parameter	Value
Feedstock	Yb ₂ SiO ₅
Tap density/(g·cm ⁻³)	5.59
Bulk density/(g·cm ⁻³)	5.20
Flowability/(g·min ⁻¹)	166.67
D10/μm	16.14
D50/μm	40.86
D90/μm	63.48

注:D50 是指有 50%的颗粒尺寸不大于该值,D10 和 D90 类似。

3 结 论

经球磨制浆、喷雾干燥和固相烧结得到的粉体喂料颗粒球形度良好,粒径符合等离子喷涂要求。1500 ℃烧结 2 至 6 h,获得的 Yb₂SiO₅ 喂料中残留 5.5%的 Yb₂O₃;额外加入与残留的 Yb₂O₃ 摩尔比 1:1的 SiO₂ 在 1500 ℃烧结 4 h 后,喂料中残留 1.5%的 Yb₂O₃,再经等离子处理后喂料中已无 Yb₂O₃ 残留,且粉体平均晶粒尺寸为 61.1 nm。

所制备的粉体喂料具有纳米结构,喂料松装密度为 5.20 g/cm³,振实密度为 5.59 g/cm³,流

动性为 166.67 g/min,具有良好的可喷涂性能。

参考文献

- [1] YUE X, HU X, XU F, et al. Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 5847–5855.
- [2] OPILA E J, ROBINSON R C, FOX D S, et al. Additive effects on Si_3N_4 oxidation/volatilization in water vapor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 86(8): 1262–1271.
- [3] MENON M N, FANG H T, WU D C, et al. Creep and stress rupture behavior of an advanced silicon nitride: Part III, stress rupture and the Monkman-Grant relationship[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 77(5): 1235–1241.
- [4] 陈旭, 洪智亮, 鲁琳静, 等. 环境障涂层研究综述[J]. *材料导报*, 2011, 25(19): 32–38.
CHEN X, HONG Z L, LU L J, et al. Review of research on environmental barrier coatings[J]. *Materials Review*, 2011, 25(19): 32–38 (in Chinese).
- [5] PRICE J R, VAN ROODE M, STALA C. Ceramic oxide-coated silicon carbide for high temperature corrosive environments [J]. *Key Engineering Materials*, 1992, 72–74: 71–84.
- [6] 黄璇璇, 郭双全, 姚改成, 等. 航空发动机 SiC/SiC 复合材料环境障涂层研究进展[J]. *航空维修与工程*, 2017(2): 28–31.
HUANG X X, GUO S Q, YAO G C, et al. Research progress of aeroengine SiC/SiC composite environmental barrier coatings [J]. *Aeronautical Maintenance and Engineering*, 2017(2): 28–31 (in Chinese).
- [7] LEE K N, MILLER R A, JACOBSON N S. New generation of plasma-sprayed mullite coatings on silicon carbide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78(3): 705–710.
- [8] LEE K N, MILLER R A, JACOBSON N S. Environmental durability of mullite/SiC and mullite/YSZ coating/SiC Systems[C]// J. B. Watchman (Ed.), *Ceram. Eng. Sci. Proceedings*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995: 1037–1044.
- [9] LEE K N. Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines & Power*, 1999, 122(4): 632–636.
- [10] MESQUITA-GUIMARÃES J, GARCIA E, MIRANZO P. Mullite-YSZ multilayered environmental barrier coatings tested in cycling conditions under water vapor atmosphere[J]. *Surf. Coat. Tech.*, 2012(209): 103–109.
- [11] MESQUITA-GUIMARÃES J, GARCIA E, OSENDI M I. Effect of aging on the onset of cracks due to redistribution of residual stresses in functionally graded environmental barrier coatings of mullite/ ZrO_2 [J]. *Composites: Part B*, 2014(61): 199–205.
- [12] KANG N L, ELDRIDGE J I, ROBINSON R C. Residual stresses and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 88(12): 3483–3488.
- [13] KANG N L, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 , ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 25(10): 1705–1715.
- [14] LEE, K. N. Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 133(11): 1–7.
- [15] MAIER N, RIXECKER G, NICKEL K G. Formation and stability of Gd, Y, Yb and Lu disilicates and their solid solutions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(6): 1630–1635.
- [16] TSARENKO I, DU H H, LEE W Y. Effects of thin mullite coating on the environmental stability of sintered Si_3N_4 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 87(3): 417–420.
- [17] ZHOU Y C, ZHAO C, WANG F, et al. Theoretical Prediction and Experimental Investigation on the Thermal and Mechanical Properties of Bulk β - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(12): 3891–3900.
- [18] HAGEN, PADTURE N P, KLEMENS P G. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(12): 3003–3010.
- [19] KHAN Z S, ZOU B, HUANG W, et al. Synthesis and characterization of Yb and Er based monosilicate powders and durability of plasma sprayed Yb_2SiO_5 coatings on C/C-SiC composites[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2012, 177(2): 184–189.
- [20] 温海明, 董绍明, 丁玉生, 等. C_f/SiC 复合材料 SiC/ Yb_2SiO_5 抗氧化复合涂层研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(9): 1580–1583.
WEN H M, DONG S M, DING Y S, et al. SiC/ Yb_2SiO_5 multilayer coatings for oxidation protection of C/SiC composites [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(9): 1580–1583 (in Chinese).
- [21] 陈艳霞, 王树彬, 卢艳茹. Y_2O_3 添加对 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 无压烧结致密化的影响[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(3): 513–517.
CHEN Y X, WANG S B, LU Y R. Effect of Y_2O_3 addition on the densification of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ by pressureless sintering [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(3): 513–517 (in Chinese).
- [22] 雍翔. 碳/碳复合材料硅酸锆涂层的制备及性能研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
YONG X. Research on preparation and properties of ytterbium silicate coating for C/C composites[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2017.