

等离子喷涂工艺参数对 YSZ:Tm 涂层 发光性能的影响

王卫泽, 洪火星, 韦静静, 轩福贞

(华东理工大学 承压系统与安全教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 为提高荧光涂层在热障涂层中的适配性, 本研究制备了 Tm 掺杂 YSZ ($Y_2O_3-ZrO_2$) 粉末和涂层, 探讨了等离子喷涂工艺参数对其发光性能的影响。结果表明: 化学沉淀法制备粉末的过程中, 静置陈化时间在 15 h 以上、母液中的 Zr^{4+} 浓度为 0.2 mol/L 时氧化钇可完全固溶到基体粉末中。Tm 的掺杂浓度降低, 粉末的发光强度增加显著。等离子喷涂距离和功率对涂层的发光性能有明显影响, 在现有范围内, 喷涂距离和功率越小, 发光强度越高。

关键词: 氧化钇; 钇; 荧光强度; 等离子喷涂

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0481-04

在实际热障涂层 (TBC) 系统中, 涂层的表面温度 T_s 要比底部温度 T_b 高得多。沿涂层厚度方向的温度梯度 T_s-T_b 是表征涂层产生垂直裂纹和界面剥离的重要因素^[1]。同时, 热生长氧化物 (TGO) 的增长速度与温度有关, 当温度由 1010 °C 增加到 1064 °C 后, TGO 的增长速度提高 3 倍^[2]。因此在线测量涂层中 TGO 部位的温度, 可以对涂层失效起到预警作用。但是目前的测温方式都无法胜任这一工作: 一方面由于测量部位在热障涂层陶瓷面层的下方, 传统的热电偶等测温方式无法触及; 另一方面由于热障涂层工作环境苛刻, 红外高温计受到发光火焰、反射辐射等因素干扰, 清晰度大幅下降。而利用热障涂层中发光元素的光谱效应进行测量, 可以得到出现 TGO 部位的精确温度数值^[3]。目前对 Dy^[4]、Eu^[5,6]、Sm^[7] 等稀土元素掺杂的粉末或涂层进行了研究, 其中 YSZ($Y_2O_3-ZrO_2$):Dy 和 YSZ:Eu 涂层的测量温度小于 1000 °C, 而 Eu 的发光刚好在红光范围^[8], 不利于高温焰流环境中的应用。研究指出 Tm 掺杂 YAG 涂层^[2]和 Al_2O_3 ^[9] 涂层的测量温度超过 1000 °C, 其中电子束物理气相沉积 (EB-PVD) 方法制备的 YAG:Tm 涂层的测量温度甚至达到 1300 °C^[2], 这与热障涂层的使用温度相当, 且发光为蓝光, 适于焰流环境应用。另一方面, YSZ 是热障涂层的常用材料, 将稀土元素掺杂在 YSZ 涂层中, 可以减小掺杂涂层与 YSZ 热障涂层间的热胀系数不匹配问题, 利于涂层的完整性。但目前未见 Tm 掺杂 YSZ 涂层的研究, 因此本实验围绕 Tm

掺杂的 YSZ 的粉末和涂层的制备进行研究, 探讨工艺参数对其发光性能的影响。

1 实验

采用化学沉淀法制备 Tm 掺杂的 YSZ 粉末。按照化学式 $90ZrO_2-9YO_{1.5}-1TmO_{1.5}$ 的化学计量比, 称量药剂。将氧氯化钇溶于去离子水 (A 溶液), 氧化钇和氧化钪溶于 1 mol/L 的稀盐酸 (B 溶液)。混合 A 溶液和 B 溶液 (母液), 加入适量的聚乙二醇分散剂。制备 pH=10 的氨水反应底液, 将母液和浓氨水溶液逐渐滴到反应底液中, 控制 pH 值直至反应结束。反应结束后继续搅拌 30 min, 之后静置一段时间后, 去离子水洗涤和无水乙醇洗涤、过滤。烘干后在马弗炉中焙烧 2 h。最后得到等离子喷涂用 YSZ:Tm 粉末。

将在优化工艺参数下制备的粉末应用于涂层制备中。喷涂前, 首先在不送粉末的条件下, 用等离子射流对经喷砂粗化处理的基体表面进行预热处理。之后采用等离子喷涂方法在基体表面沉积粘结底层和发光涂层。喷涂设备为北京航空工艺研究所生产 APS-2000 型等离子喷涂系统。喷涂时的试验主气为 Ar, 辅助气体为 H_2 , 送粉气体为 Ar。主气压力为 0.45 MPa, 辅助气体压力为 0.25 MPa。在沉积粘结底层的基体上制备发光涂层, 当喷涂功率为 36 kW 时, 喷涂距离为 70, 90 和 110 mm; 在喷涂距离保持 90 mm 不变时, 喷涂功率为 33, 36 和 39 kW。喷枪由 ABB 机械手操作,

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 上海市启明星项目 (10QA1401500); “973” 项目资助 (2012CB625104)

作者简介: 王卫泽, 女, 1975 年生, 博士, 副研究员, 华东理工大学, 上海 200237, 电话: 021-64252819, E-mail: wangwz@ecust.edu.cn

喷涂时的移动速度均为 150 mm/s。

用 X 射线多晶衍射仪 (XRD, RIGAKU D/MAX 2550 VB/PC) 分析粉末和涂层的相成分。通过 MDI JADE5.0 软件进行物相匹配。通过扫描电镜 (ZEISS EVO MA15) 观察涂层的截面形貌。而粉末和涂层的发光性能则通过荧光光谱仪 (Jobin Yvon Fluorolog-3-P) 分析。涂层气孔率通过图像分析法得到。

2 结果和讨论

2.1 粉末的微观结构与发光性能

为保障掺杂稀土元素 Tm、稳定元素 Y 能完全固溶到晶格中,研究了合成粉末过程中的静置陈化时间、母液中 Zr^{4+} 浓度和焙烧温度对粉末相成分的影响。静置时间为 5, 15 和 25 h, 母液中 Zr^{4+} 浓度为 0.1 和 0.2 mol/L, 焙烧温度 400, 600 和 800 °C。

图 1 是陈化处理不同时间粉末的 XRD 图谱。可见反应后无静置陈化处理的粉末,相成分复杂,有四方相氧化锆、氧化钇和立方相与单斜相氧化锆, Y 元素的固溶效果差。当陈化时间为 5 和 15 h, 粉末相成分中可见未固溶的氧化钇。随陈化时间增加到 25 h, 粉末以四方相氧化锆为主。

从动力学角度分析,晶体的成核机理主要包括生长基元的形成和生长基元之间相互连接形成晶核。此次制备溶液中,阳离子以与氢氧根离子形成配合物的形式存在,主要为 $[Zr(OH)_6]^{2+}$ 和 $[Y(OH)_6]^{3+}$ 基元。Zhong 等人的研究^[10]指出生长基元之间互相连接通过氧桥合反应形成晶核,因此粉体的成核速度为生长基元的形成速度和氧桥合反应形成基团的速度之积。前躯体溶液中生长基元容易生成,那么主要决定因素就是生长基元氧桥合反应的速度。 $[Zr(OH)_6]^{2+}$ 和 $[Zr(OH)_6]^{2+}$ 之间的氧桥合反应较快。然而,由于钇离子带较低的正电荷, $[Zr(OH)_6]^{2+}$ 和 $[Y(OH)_6]^{3+}$ 之间的氧桥合反应速度较慢,并且基元中的原子、尤其是桥位上的氧原子的电荷

流动也减弱了这种反应的趋势。因此晶粒生长过程的势垒主要来自于晶粒间颈部的形成,即晶粒间的连接聚合的驱动力。当陈化时间较少时, $[Zr(OH)_6]^{2+}$ 和 $[Y(OH)_6]^{3+}$ 之间的氧桥合反应不完全,导致粉末成分不均匀,固溶效果差,所以陈化时间较少时氧化钇没有完全固溶。

图 2 是母液中 Zr^{4+} 浓度不同时粉末的 XRD 图谱。可见当 Zr^{4+} 浓度为 0.1 mol/L 时,粉末的固溶效果略差,有微量的氧化钇存在。而随母液中 Zr^{4+} 浓度增加到 0.2 mol/L, 粉末固溶效果好,以四方相氧化锆为主。随母液中 Zr^{4+} 浓度增加,氧桥合反应几率增加,氧化钇完全固溶到氧化锆晶格中。研究^[11]指出,母液浓度变化,合成粉末的粒径发生相应变化。但本次研究中粉末的粒径变化不明显,这可能由母液浓度的变化范围小所致。

焙烧温度分别设定为 400、600 和 800 °C,以 5 %/min 的速率缓慢升温,保温 2 h,得到的粉末的 XRD 图如图 3 所示。当焙烧温度为 400 °C 时,粉末衍射峰宽化,表明此条件下粉末结晶不完全。随焙烧温度增加到 600 °C,衍射峰半峰宽减小,粉末粒径逐渐变大,主要为四方相氧化锆。随焙烧温度进一步增加到 800 °C 时,衍射峰较尖锐,结晶形态较完整,出现少量单斜相,这可能与温度升高,粒径增加,四方相氧化锆稳定性变差有关。

通过上述研究,确定合成粉末的优化参数为:静置陈化时间 15 h,母液中 Zr^{4+} 浓度 0.2 mol/L,焙烧温度 800 °C。制备的粉末形貌如图 4 所示,粉末呈烧结块状,送粉时流动性良好。在此条件下制备了掺杂浓度为 0.5%, 1%, 3% 的 YSZ:Tm 粉末,其发射光谱(波长 355 nm 紫外线激发)如图 5 所示。光谱包括显著的蓝光段(460 nm)和一个较弱的黄光段(582 nm),前者的强度明显高于后者。掺杂浓度为 0.5% 的粉末的发光强度最强,而其余两者的发光强度相当。浓度增加,发光强度降低,这主要由离子浓度达到一定程度后的浓度淬灭所致。但需指出,掺杂浓度 0.5% 并不最优掺杂比例。

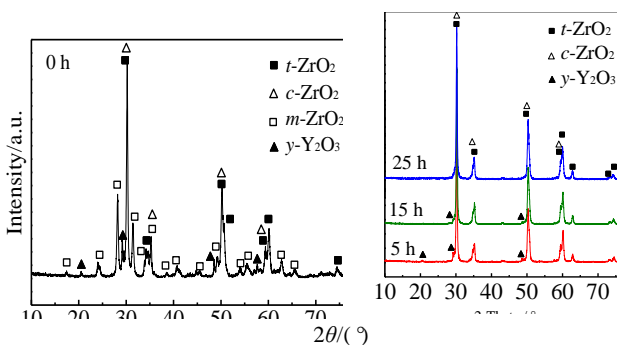


图 1 陈化不同时间的 YSZ:Tm 粉末的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of YSZ:Tm powder after aging different periods

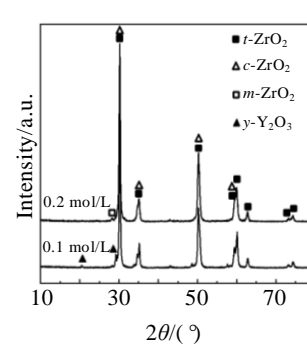


图 2 母液中不同 Zr^{4+} 浓度下制备的 YSZ:Tm 粉末 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of YSZ:Tm powder prepared at different concentrations of Zr^{4+} in the mother liquor

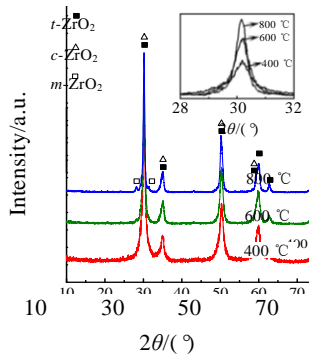


图 3 不同焙烧温度下制备的 YSZ:Tm 粉末 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of YSZ:Tm powder prepared at different calcining temperatures

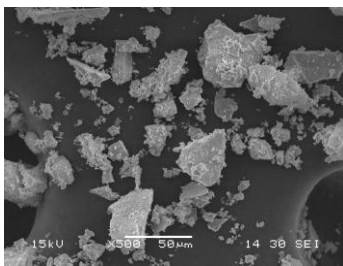


图 4 焙烧破碎后的 YSZ:Tm 粉末的形貌

Fig.4 Morphology of YSZ:Tm powder after calcination and crushing

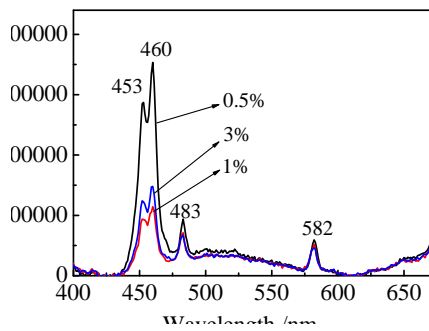


图 5 Tm 浓度对 YSZ:Tm 粉末发光强度的影响

Fig.5 Effect of Tm concentration on the luminescent intensity of YSZ:Tm powder

2.2 涂层的微观结构和发光性能

2.2.1 涂层的微观结构

将静置陈化时间为 25 h、母液中 Zr^{4+} 浓度为 0.2 mol/L 及焙烧温度 800 °C 制备的粉末,通过等离子喷涂方法制备为涂层。在不同喷涂距离下制备 YSZ:Tm 涂层,随喷涂距离变化,涂层成分仍以四方相氧化锆为主,兼有立方相氧化锆。由于喷涂过程中的高温及气氛影响,喷涂材料可能发生还原反应。但由于铥含量少,从 XRD 图中未见明显的脱溶相。图 6 是涂层的典型微观形貌。可见随喷涂距离增加,涂层中的孔隙逐渐增多。

涂层的孔隙率如图 7 所示。当喷涂距离为 70 mm 时,涂层层间结合紧密,大孔隙很少。而喷涂距离增加到 90 mm 后,涂层中的大孔隙增多。涂层中孔隙形成与沉积粒子的温度和速度有关。随喷涂距离增加,粒子的温度与速度均呈先升高后降低的趋势。温度降低将导致粒子的粘性系数增加,不利于熔化粒子对已形成的涂层表面的填充,在涂层层间易于形成孔隙^[12]。而

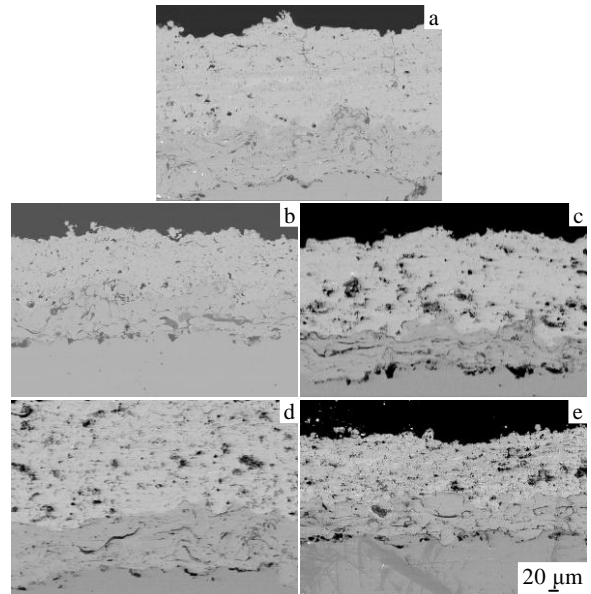


图 6 不同喷涂距离 (a: 70 mm; c: 90 mm; d: 110 mm) 和喷涂功率 (b: 33 kW; c: 36 kW; e: 39 kW) 时制备 YSZ:Tm 涂层的截面微观结构

Fig.6 Typical microstructures of YSZ:Tm coatings plasma sprayed at different spraying distances (a: 70 mm, c: 90 mm, d: 110 mm). The spraying power is 36 kW) and spraying powers (b: 33 kW, c: 36 kW, e: 39 kW. The spraying distance is 90 mm)

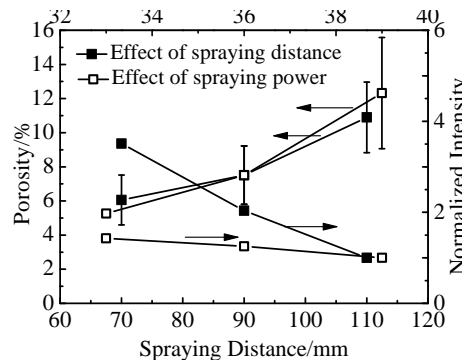


图 7 不同喷涂距离和喷涂功率制备的 YSZ:Tm 涂层的气孔率和在 460 nm 的发光强度关系

Fig.7 Relation between the porosities and emission spectra intensity (460 nm) of YSZ:Tm coatings sprayed at different spraying distances and spraying powers

在现有研究范围内, 喷涂功率增加, 涂层的孔隙率增加, 表明喷涂功率增加不是形成致密涂层的必要条件。

2.2.2 涂层的发光性能

在不同喷涂距离和功率下制备的 YSZ:Tm 涂层的发射光谱在 460 nm 处的比峰强度如图 7 所示。由于不同喷涂距离和喷涂功率的发射光谱均是分别同时测量的, 从而发光强度具有可比性。在现有研究范围内, 随喷涂距离和喷涂功率增加, 涂层的发射光谱强度均呈现下降趋势。

YSZ:Tm 属于分立发光中心的发光材料, 发光源于 Tm³⁺离子的 4f 能级间的跃迁, 分立的 Tm³⁺离子发光中心的能级是受其周围晶体场的影响, 能级在晶体场作用下可能会发生分裂情况。已有研究^[13]指出, 材料的结构特征对发光过程中的能量传递过程有影响, 表面悬空键存在会导致荧光淬灭现象。随喷涂距离和喷涂功率增加, 涂层中的孔隙增多, 从而可能导致表面悬空键的增加, 荧光强度降低。因此为得到适于监测的荧光强度, 涂层的制备工艺需要加以重视。而涂层发光强度的影响因素尚待全面、系统的深入研究。

3 结 论

1) 化学沉淀法制备粉末的过程中, 静置陈化时间、母液中的 Zr⁴⁺浓度和焙烧温度均影响粉末的相成分, 随陈化时间增加到 25 h, 母液中的 Zr⁴⁺浓度为 0.2 mol/L 时, 氧化钇完全固溶到基体粉末中; 随焙烧温度增加, 粉末结晶完全且晶粒增大。

2) Tm 掺杂浓度由 3% 降低到 0.5% 后, 粉末的发光强度显著增强。等离子喷涂距离和功率对涂层的发光性能影响明显。当喷涂功率由 110 mm 逐渐降低到

70 mm 时, 或者喷涂功率由 39 kW 降低到 33 kW 时, 涂层的发光强度增加。

参考文献 References

- [1] Zhou Y C, Hashida T. *JSME International Journal Series A*[J], 2002, 45: 57
- [2] Rény J L, Steenbakker R G, Wellman JR *et al. Proceedings of ASME Turbo Expo 2008*[C]. Berlin: ASME, 2008: 1
- [3] Chen X, Mutasim Z, Feist J P. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2005, 2(5): 414
- [4] Skinnera S J, Feist J P, Brooks I J E *et al. Sensors and Actuators*[J], 2009, 136: 52
- [5] Feist J P, Heyes A L. *J Mater*[J], 2000, 214: 7
- [6] Wang Boyu(王博宇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(3): 389
- [7] Feist J P, Heyes A L. *Measurement Science Technology*[J], 2000, 11: 1
- [8] Feist J P, Heyes A L, Seefelt S. *J Mater*[J], 2003, 217: 193
- [9] Eckerta C, Pflitscha C, Atakana B. *Progress in Organic Coatings*[J], 2010, 67: 116
- [10] Zhong W Z, Tang D Y. *J Crystal Growth*[J], 1996, 166(1-4): 91
- [11] Zhang Shaoyan(张绍岩), Ding Shiwen(丁士文). *Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2002, 60(7): 1225
- [12] Huang Qing(黄青), Wang Weize(王卫泽), Wan Lei(万雷) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2010, 31(3): 45
- [13] Li Qiang(李强), Gao Lian(高濂), Yan Dongsheng(严东生) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 1998, 13(6): 899

Effect of Plasma Spraying Parameters on the Luminescent Intensity of YSZ: Tm Coatings

Wang Weize, Hong Huoxing, Wei Jingjing, Xuan Fuzhen

(Key Laboratory of Pressure Systems and Safety, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Tm doped Y₂O₃-ZrO₂ (YSZ) powders and coatings are prepared in order to enhance the adaptation of the coating to thermal barrier coatings. The powders were prepared by chemical process and the coatings were deposited by plasma spraying method. The effects of plasma spraying parameters on the luminescent intensity of YSZ:Tm coating were investigated. It is found that yttria solid solutes into the powder completely when the aging time is over 15 h and Zr⁴⁺ concentration is 0.2 mol/L. The luminescent intensity of powder increases with the decrement of doped concentration of Tm. Plasma spraying distance and power have obvious influence on the luminescent intensity of YSZ:Tm coatings. The lower the spraying distance and power, the higher the luminescent intensity of coatings is in the present studying range.

Key words: ZrO₂; Tm; luminescent intensity; plasma spraying

Corresponding author: Wang Weize, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Pressure Systems and Safety, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China, Tel: 0086-21-64252819, E-mail: wangwz@ecust.edu.cn