



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113683418 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 23

(21) 申请号 202111013253.9

(22) 申请日 2021.08.31

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650500 云南省昆明市一二一大街文昌路68号

(72) 发明人 冯晶 汪俊 种晓宇 苏涛 屈晨凯

(74) 专利代理机构 昆明知道专利事务所(特殊普通合伙企业) 53116

代理人 林建亮 姜开侠

(51) Int. Cl.

C04B 35/495 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

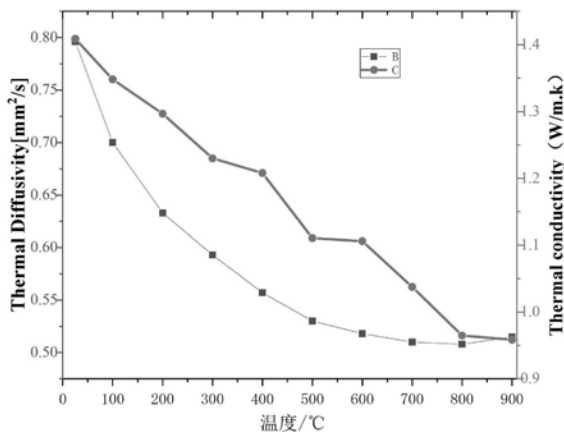
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>及其制备方法;本发明以CaMoO<sub>4</sub>和Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>为原料,并与熔盐、去离子水混合后,加入氧化锆球进行球磨至混合均匀;混合后将球磨后的粉末依次进行压滤、干燥和过筛处理后再烧结;对烧结后产物进行破碎,加入氧化锆球和去离子水进行球磨;压滤去除浆液中水分并干燥处理;压滤干燥后将干燥的粉末和去离子水、粘结剂胶体、消泡剂混合搅拌,得到预制体浆料;对预制体浆料进行造粒得到球形粉体,对球形粉体依次进行煅烧、除胶、筛选过筛处理,制得热喷涂用钽酸盐球形粉体。钽酸盐球形粉体粒径均匀、流动性好、球形率高、热导率低,具有高温铁弹增韧效应,可有效提高其作为热障涂层的热学及力学性能。



1. 一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ , 其特征在于所述粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 包括 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 两种原料。

2. 根据权利要求1所述的一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ , 其特征在于所述 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的摩尔比为1:1; 所述 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的粒径为100~800nm, 合成化学式具体为: $\text{CaMoO}_4 + \text{Ta}_2\text{O}_5 = \text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ , 其特征在于所述钽酸盐球形粉体成分为 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ , 粉体粒径为10~70 $\mu\text{m}$ , 球形度>99%。

4. 一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的制备方法, 其特征在于所述方法包括如下步骤:

(1) 将 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 原料, 和熔盐、去离子水置于球磨罐内混合后, 加入氧化锆球并通过行星式球磨机进行球磨至混合均匀; 将混合后的粉末依次进行压滤、干燥和过筛处理后再进行烧结;

(2) 采用破碎机对烧结后的产物进行破碎处理得到破碎粉末, 而后加入氧化锆球和去离子水, 采用球磨机对混合物进行球磨处理; 并利用压滤机将球磨后的浆液压滤去除所述浆液中的水分并进行干燥处理;

(3) 将压滤干燥后的粉末和去离子水、粘结剂胶体、消泡剂混合并搅拌, 得到喷雾造粒预制体浆料;

(4) 利用离心喷雾干燥设备对预制体浆料进行造粒得到球形粉体, 对球形粉体依次进行煅烧、除胶、筛选过筛处理, 制得热喷涂用钽酸盐球形粉体。

5. 根据权利要求4所述的一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的制备方法, 其特征在于所述步骤(1)中所述原料与熔盐的质量比为1~2:0.01~1; 所述氧化锆球、原料、去离子水的质量比例为4~5:1~2:1~2; 所述球磨机的转速为300~500 r/min, 球磨时间为180~360min;

所述干燥温度为60~80 $^{\circ}\text{C}$ , 干燥时间为15~30小时, 所述过筛具体为: 将粉末先过100-200目, 取筛下, 再过400~1000目, 取筛上, 得到的粒径为10~38 $\mu\text{m}$ 到75~100 $\mu\text{m}$ ;

所述烧结温度为1100~1600 $^{\circ}\text{C}$ , 烧结时间为5~10小时。

6. 根据权利要求4或5所述的一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的制备方法, 其特征在于所述熔盐具体为 $\text{NaCl}$ 或 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

7. 根据权利要求4所述的一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的制备方法, 其特征在于所述步骤(2)中所述氧化锆球、破碎粉末、去离子水的质量比例为4~5:1~2:1~2;

所述球磨处理的时间为180~360min, 球磨机转速为300~600r/min。

8. 根据权利要求4所述的一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的制备方法, 其特征在于所述步骤(3)中所述压滤干燥后的粉末和去离子水、粘结剂胶体、消泡剂质量比为8~9:4~5:1~2:0.03~0.04; 所述搅拌时间为5~15分钟。

9. 根据权利要求4或8所述的一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的制备方法, 其特征在于所述步骤(3)中所述粘结剂胶体通过如下步骤制备而成:

利用化胶机将去离子水加温到80~90 $^{\circ}\text{C}$ , 然后加入粘结剂粉末PVA, 保温60~120min后形成粘结剂胶体, 所述粘结剂粉末PVA和去离子水的质量比例为9~12:1~2。

10. 根据权利要求4所述的一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的制备方法, 其

特征在于所述步骤(4)中所述离心喷雾干燥设备采用进风温度为240~250℃,出风温度为150~160℃,喷头频率为35~50的喷雾造粒机;

所述除胶冷却处理具体为:除胶时温度为900~1100℃,保温4~5h后随炉冷却;所述筛选处理具体为:将球形粉末先过100~200目,取筛下,再过400~1000目,取筛上,得到的粒径为10~38 $\mu\text{m}$ 到75~100 $\mu\text{m}$ 。

## 一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷粉体制备技术领域,具体涉及一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前应用在高温领域的热障陶瓷涂层仍是以氧化钇稳定氧化锆(YSZ)为主,然而,当前使用的热障涂层YSZ材料也存在很多问题:高温相稳定性,YSZ在较高温度下( $>1200^\circ\text{C}$ )会转变为四方相(t)和立方相(c)的混合物,冷却过程中四方相又转变为单斜相(m),故YSZ仅能在温度 $1200^\circ\text{C}$ 以下使用,不能满足未来对温度要求比较严苛的燃气轮机,涡轮机的发展。同时其烧结速率随温度升高而加快,导致孔隙率减小,热导率升高,金属基体表面温度增加,且弹性模量较大,导致涂层内应力增加而缩短涂层使用寿命。此外,YSZ在 $1000^\circ\text{C}$ 时热导率为 $2.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,在相对于更好地保护基体、更高的使用温度下,热导率值仍然偏高。

[0003] 随着热障涂层服役温度不断提升( $>1500^\circ\text{C}$ ),光子辐射传热影响越来越显著,导致涂层高温隔热性能严重下降,内应力增大,导致相变产生体积差,急需设计和开发一种具有铁弹增韧的热障涂层材料,以缓解高温相变过程中因体积差导致涂层的开裂。

### 发明内容

[0004] 本发明第一目的在于提供一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ ;  
本发明的另一目的在于提供一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的制备方法;

本发明的第一目的是这样实现的,所述粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 包括 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 两种原料。

[0005] 本发明的另一目的是这样实现的,所述方法包括如下步骤:

(1)将 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 原料,和熔盐、去离子水置于球磨罐内混合后,加入氧化锆球并通过行星式球磨机进行球磨至混合均匀;将混合后的粉末依次进行压滤、干燥和过筛处理后再进行烧结;

(2)采用破碎机对烧结后的产物进行破碎处理得到破碎粉末,而后加入氧化锆球和去离子水采用球磨机对混合物进行球磨处理;并利用压滤机将球磨后的浆液压滤去除所述浆液中的水分并进行干燥处理;

(3)将压滤干燥后的粉末和去离子水、粘结剂胶体、消泡剂混合并搅拌,得到喷雾造粒预制体浆料;

(4)利用离心喷雾干燥设备对预制体浆料进行造粒得到球形粉体,对球形粉体依次进行煅烧、除胶、筛选处理,制得热喷涂用钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 。

[0006] 本发明方案提供的一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 及其制备方法,将 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 原料,和熔盐、去离子水置于球磨罐内混合后,加入氧化锆球并通过行星式球

磨机进行球磨至混合均匀;将混合后的粉末依次进行压滤、干燥和过筛处理后再进行烧结;采用破碎机对烧结后的产物进行破碎处理得到破碎粉末,而后加入氧化锆球和去离子水采用球磨机对混合物进行球磨处理;并利用压滤机将球磨后的浆液压滤去除所述浆液中的水分并进行干燥处理;将压滤干燥后的粉末和去离子水、粘结剂胶体、消泡剂混合并搅拌,得到喷雾造粒预制体浆料;利用离心喷雾干燥设备对预制体浆料进行造粒得到球形粉体,对球形粉体依次进行煅烧、除胶、筛选处理,制得热喷涂用钼酸盐球形粉体。所述钼酸盐球形粉体粒径均匀、流动性好、球形率高、热导率低,具有高温铁弹增韧效应,可有效提高其作为热障涂层的热学及力学性能,本发明转化和生产效率较高,生产成本低,操作简单稳定,控制方便,容易实现自动化作业。

[0007] 换言之,所制备的钼/钼酸盐球形粉球形率>99%,流动性好,满足大气等离子喷涂技术的要求,可满足热障涂层使用要求。通过喷雾造粒机参数控制,可得到不同粒径的球形粉,得到最佳级配的球形喷涂粉末,提高喷涂涂层的致密度。

### 附图说明

[0008] 图1为本发明一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的制备方法之离心式喷雾造粒流程示意图;

图2为本发明一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 之XRD图谱示意图;

图3为一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 之热扩散系数和热导率示意图;

图4为一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 之扫描电镜图(SEM图谱);

图5为一种钼酸盐球块体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 之扫描电镜图(SEM图谱);

图中:1-空气入口;2-导料管;3-电加热器;4-进料口;5-热风分布器;6-干燥塔;7-气锤;8-第一蝶阀料筒;9-旋风分离器;10-第二蝶阀料筒;11-布袋除尘器;12-第三蝶阀料筒;13-引风机;14-排气口。

### 具体实施方式

[0009] 下面将结合附图与实施例对本发明做进一步的说明,但不以任何方式对本发明加以限制,基于本发明教导所作的任何变更或改进,均属于本发明之保护范围。

[0010] 如图1-5所示,本发明提供一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ ,所述粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 包括 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 两种原料。

[0011] 所述 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的摩尔比为1:1;所述 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的粒径为100~800nm,合成化学式具体为:。

[0012] 所述钼酸盐球形粉体成分为 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ ,粉体粒径为10~70 $\mu\text{m}$ ,球形度>99%。

[0013] 本发明还提供一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体的制备方法,所述方法包括如下步骤:

(1)将 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 原料,和熔盐、去离子水置于球磨罐内混合后,加入氧化锆球并通过行星式球磨机进行球磨至混合均匀;将混合后的粉末依次进行压滤、干燥和过筛处理后再进行烧结;

(2)采用破碎机对烧结后的产物进行破碎处理得到破碎粉末,而后加入氧化锆球

和去离子水采用球磨机对混合物进行球磨处理；并利用压滤机将球磨后的浆液压滤去除所述浆液中的水分并进行干燥处理；

(3) 将压滤干燥后粉末和去离子水、粘结剂胶体、消泡剂混合并搅拌，得到喷雾造粒预制体浆料；

(4) 利用离心喷雾干燥设备对预制体浆料进行造粒得到球形粉体，对球形粉体依次进行煅烧、除胶、筛选处理，制得热喷涂用钼酸盐球形粉体。

[0014] 所述步骤(1)中所述原料与熔盐的质量比为1~2:0.01~1；所述氧化锆球、原料、去离子水的质量比例为4~5:1~2:1~2；所述球磨机的转速为300~500 r/min，球磨时间为180~360min；

所述干燥温度为60~80℃，干燥时间为15~30小时，所述过筛具体为：将粉末先过100-200目，取筛下，再过400~1000目，取筛上，得到的粒径为10~38μm到75~100μm；所述烧结温度为1100~1600℃，烧结时间为5~10小时。

[0015] 所述熔盐具体为NaCl或Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

[0016] 所述步骤(2)中所述氧化锆球、破碎粉末、去离子水的质量比例为4~5:1~2:1~2；所述球磨处理的时间为180~360min，球磨机转速为300~600r/min。

[0017] 所述步骤(3)中所述压滤干燥后粉末和去离子水、粘结剂胶体、消泡剂质量比为8~9:4~5:1~2:0.03~0.04；所述搅拌时间为5~15分钟。

[0018] 所述步骤(3)中所述粘结剂胶体通过如下步骤制备而成：

利用化胶机将去离子水加温到80~90℃，然后加入粘结剂粉末PVA，保温60~120min后形成粘结剂胶体，所述粘结剂粉末PVA和去离子水的质量比例为9~12:1~2。

[0019] 所述步骤(4)中所述离心喷雾干燥设备采用进风温度为240~250℃，出风温度为150~160℃，喷头频率为35~50的喷雾造粒机；所述除胶冷却处理具体为：除胶时温度为900~1100℃，保温4~5h后随炉冷却；所述筛选处理具体为：将球形粉末先过100~200目，取筛下，再过400~1000目，取筛上，得到的粒径为10~38μm到75~100μm。

[0020] 也就是说，本发明方案中提供一种用于热喷涂的钼/钼酸盐球形粉体CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>制备方法，包括以下步骤：

步骤一：按比例称取钼酸钙CaMoO<sub>4</sub>、五氧化二钽(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)和熔盐，将称量好的原料和去离子水一起放置于球磨罐中混合、密封后置于行星式球磨机上球磨，使其能够混合均匀，将混合后的粉末压滤、干燥和过筛后进行烧结；

步骤二：利用破碎机和球磨机分别对烧结好的产物进行粉碎和球磨后，利用压滤机将粉末溶液中的水除去并烘干后，按比例加入去离子水、粘结剂胶体和消泡剂，得到喷雾造粒预制体浆料，利用离心喷雾干燥设备对浆料进行造粒得到球形粉体；将制备球形粉体在进行除胶处理后以去除其表面的粘结剂胶体，然后过筛处理，得到热喷涂用钼酸盐球形粉体CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>。

[0021] 步骤一中钼酸钙CaMoO<sub>4</sub>和五氧化二钽(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)的摩尔比为1:1，纯度>99.9%，粒径在100~800nm，合成化学式为。

[0022] 步骤一原料与熔盐介质的质量比为1~2:0.01~1，熔盐为氯化钠(NaCl或Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)，球磨时氧化锆球、原料、去离子水的比例为4~5:1~2:1~2，球磨机的转速为300~500 r/min，球磨时间为180~360min。

[0023] 步骤一中利用压滤机将球磨后的浆液压滤以除去浆液中的水分,干燥温度为60~80℃,干燥时间为15~30小时,过筛时将粉末先过100-200目(取筛下),再过400-1000目(取筛上),得到的粒径为10-38μm到75-100μm。

[0024] 步骤一中烧结温度为1100~1600℃,烧结时间为5~10小时。

[0025] 步骤二中破碎机把煅烧过程中长大变硬的颗粒破碎,利用球磨机把破碎后的粉末球磨至纳米或微米,即浆液中的溶质粒径为500nm~2μm,球磨过程中氧化锆球、破碎后的粉、去离子水的比例为为4~5:1~2:1~2,,球磨时间为180~360min,球磨机转速为300~600r/min。

[0026] 步骤二中粘结剂胶体的制备过程为:是利用化胶机将去离子水加温到80~90℃,然后加入粘结剂粉末PVA,保温60~120min后形成粘结剂胶体,其中粘结剂粉末PVA和去离子水的比例为9~12:1~2。

[0027] 步骤二中压滤烘干后的粉末、去离子水、粘结剂胶体、消泡剂的质量比为8~9:4~5:1~2:0.03~0.04,其中消泡剂为正辛醇。

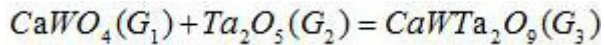
[0028] 步骤二中将浆料搅拌5~15分钟,喷雾造粒机的进风温度为240~250℃,出风温度为150~160℃,喷头频率为35~50。

[0029] 步骤二中除胶时温度为900~1100℃,保温4~5h后随炉冷却,将除胶处理后的CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>进行过筛,过筛时将粉末先过100-200目(取筛下),再过400-1000目(取筛上),得到的粒径为10-38μm到75-100μm。

[0030] (本专利没有二价、三价、四价)由于CaMoO<sub>4</sub>中的MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有6价Mo<sup>6+</sup>,本发明通过CaMoO<sub>4</sub>与Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>合成CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>,此前,CaMoO<sub>4</sub>主要用于发光材料,采用凝胶-燃烧法合成了CaMoO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>绿色荧光粉,所得CaMoO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>样品为四方白钨矿型结构,平均粒径为450nm左右;CaMoO<sub>4</sub>荧光粉在276nm紫外光激发下发射绿光,本发明将其用于合成热障陶瓷涂层尚属首例,本发明制备的CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>热扩散系数为0.40-0.79mm<sup>2</sup>/s,热导率为0.96-1.41W/m.k,比目前应用的氧化钇稳定性氧化锆YSZ(2.3-3.5W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),稀土钽酸盐(1.4~1.9W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),稀土钨酸盐(1.3~2.1W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)的热导率低。本发明制备的六价掺杂CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>热导率低至0.95(900℃),热导率越低,隔热性能越明显,CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的热膨胀系数为11.5×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>,与金属基体有较好的热匹配。通过显微硬度计测试CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的硬度为6-7GPa,通过纳米压痕测试CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的杨氏模量为138GPa,相对于YSZ(210-250GPa)、稀土钽酸盐(128-178GPa)、稀土钨酸盐(164-186GPa)的杨氏模量较低,较低的杨氏模量有助于降低涂层的内应力,为热障涂层带来更高的应变容忍度,有效地缓解由于热冲击,热膨胀失配,热循环等原因引起的应力。本发明制备的CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>,属于陶瓷氧化物,一般来说,陶瓷氧化物不会发生氧化反应,喷涂制备过程中,可以通过调节粉末粒径,喷涂功率提高涂层致密度,提高涂层的抗氧化性能。目的产品有望作为新型热障涂层材料,此外本发明制备的通过离心式喷雾造粒法制备的CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>球形粉体流动性好、球形率高、热导率低,具有高温铁弹增韧效应,可有效提高其作为热障涂层的热学及力学性能,本发明转化和生产效率较高,生产成本低,操作简单稳定,控制方便,容易实现自动化作业。

[0031] 通过实验发现,高于1500℃,块体熔化,低于1400℃,不仅致密度低,而且XRD相图杂乱无章,块体无明显变化。通过MS模拟计算生成物CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的吉布斯自由能(G3),通过热力学手册可知CaMoO<sub>4</sub>(G1)和Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(G2)的吉布斯自由能,计算出吉布斯自由能的变化,由表1

可知,  $\Delta G < 0$ , 反应往生成物方向进行。



[0032] 表1 反应方程式吉布斯自由能:

温度 (K)	CaMoO <sub>4</sub> (G1)	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (G2)	CaMoTa <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (G3)	$\Delta G$
298	-1660.65	-1942.96	-3883.484	-279.874
400	-1675	-1959.10	-4009.632	-375.532
600	-1713.49	-2001.36	-4133.118	-418.268
800	-1761.06	-2054.44	-4194.19	-378.69
1000	-1816.05	-2115.96	-4352.15	-420.14

具体实施例如下:

#### 实施例1

本实施例所述一种用于热喷涂的钼酸盐球形粉体CaMoTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>及其及其制备方法, 具体包括以下步骤:

称取钼酸钙CaMoO<sub>4</sub> 2018.48 g, 五氧化二钽Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4418.89 g, 熔盐Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100g, 去离子水4kg, 一起放置于球磨罐中混合、密封后置于行星式球磨机上球磨360min(转速为600r/min, 氧化锆球重30kg), 使其能够混合均匀, 球磨完毕, 利用压滤机将浆液中的水除去后, 在80℃下干燥24小时后将粉末先过100-200目(取筛下), 再过400-1000目(取筛上), 然后将其在1300℃下预烧10小时;

利用破碎机把长大变硬的颗粒破碎, 然后称取10kg氧化锆球和2kg混合粉末, 4kg去离子水置于球磨机中球磨至800nm(球磨时间为360min, 球磨机转速为600r/min); 利用压滤机将球磨后的浆液压滤以除去浆液中的水分并进行干燥, 干燥温度为60~80℃, 干燥时间为15~30小时, 然后进行过筛, 过筛时将粉末先过100-200目(取筛下), 再过400-1000目(取筛上)。

[0033] 称取900g PVA粉末和9kg去离子水置于化胶机中加温到90℃, 保温120min得到粘结剂胶体; 称取压滤并烘干后的粉末1.6kg, 去离子水800g, 粘结剂粉末PVA 200g, 消泡剂6g, 将浆料搅拌5~15分钟, 利用喷雾干燥设备对浆料进行造粒制备得到球形粉体, 喷雾造粒机的进风温度为250℃, 出风温度为150℃, 喷头频率为50HZ; 将制备球形粉体在1000℃下煅烧5h除胶后随炉冷却, 得到热喷涂用钼酸盐球形粉体, 如图2所示的SEM图谱, 球形粉的粒径为10~70μm, 球形度>99%, 球形率的计算方法是在图2中球形颗粒与总颗粒的比值。从扫描电镜图谱中可以看到, 粉末颗粒均为近球形状。此外, 本发明利用霍尔流速计测试流动性, 流动性在35-45s/50g, 即50g粉末从漏斗中完全漏到底盘的时间为35-45s,

#### 实施例2

称取钼酸钙CaMoO<sub>4</sub> 1009 g, 五氧化二钽Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2210 g, 熔盐Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70g, 去离子水3kg, 一起放置于球磨罐中混合、密封后置于行星式球磨机上球磨360min(转速为600r/min, 氧化锆球重30kg), 使其能够混合均匀, 球磨完毕, 利用压滤机将浆液中的水除去后, 在80℃下干燥24小时后将粉末先过100-200目(取筛下), 再过400-1000目(取筛上), 然后将其在1600℃下预烧5小时;

利用破碎机把长大变硬的颗粒破碎, 然后称取10kg氧化锆球, 2kg混合粉末和4kg去离子水置于球磨机中球磨至800nm(球磨时间为360min, 球磨机转速为600r/min); 利用压

滤机将球磨后的浆液压滤以除去浆液中的水分并进行干燥,干燥温度为60~80℃,干燥时间为15~30小时,然后进行过筛,过筛时将粉末先过100-200目(取筛下),再过400-1000目(取筛上)。

[0034] 称取900g PVA粉末和9kg去离子水置于化胶机中加温到90℃,保温120min得到粘结剂胶体;称取压滤并烘干后的粉末1.8kg,去离子水1kg,粘结剂粉末PVA 400g,消泡剂8g,将浆料搅拌5~15分钟,利用喷雾干燥设备对浆料进行造粒制备得到球形粉体,喷雾造粒机的进风温度为245℃,出风温度为160℃,喷头频率为40HZ;将制备球形粉体在1000℃下煅烧5h除胶后随炉冷却,得到热喷涂用钽酸盐球形粉体。

[0035] 本发明方案提供的一种用于热喷涂的钽酸盐球形粉体 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 及其制备方法,将 $\text{CaMoO}_4$ 和 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 原料,和熔盐、去离子水置于球磨罐内混合后,加入氧化锆球并通过行星式球磨机进行球磨至混合均匀;将混合后的粉末依次进行压滤、干燥和过筛处理后再进行烧结;采用破碎机对烧结后的产物进行破碎处理得到破碎粉末,而后加入氧化锆球和去离子水采用球磨机对混合物进行球磨处理;并利用压滤机将球磨后的浆液压滤去除所述浆液中的水分并进行干燥处理;将压滤干燥后粉末和去离子水、粘结剂胶体、消泡剂混合并搅拌,得到喷雾造粒预制体浆料;利用离心喷雾干燥设备对预制体浆料进行造粒得到球形粉体,对球形粉体依次进行煅烧、除胶、筛选处理,制得热喷涂用钽酸盐球形粉体。所述钽酸盐球形粉体粒径均匀、流动性好、球形率高、热导率低,具有高温铁弹增韧效应,可有效提高其作为热障涂层的热学及力学性能,本发明转化和生产效率较高,生产成本低,操作简单稳定,控制方便,容易实现自动化作业。

[0036] 研究表明稀土钽酸盐( $\text{RETaO}_4$ )具有低热导率、高热膨胀系数、低模量、高温无相变、铁弹增韧效应、对氧离子绝缘和抗CMAS腐蚀等优异的综合性能,弥补了诸多热障涂层材料的不足,为了进一步降低涂层的热导率,并得到具有铁弹增韧的钽酸盐,通过掺杂效应,利用六价钼的化合物 $\text{CaMoO}_4$ ,制备得到新型钽酸盐材料,通过图5可知, $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 具有纤维状的铁弹畴,可以缓解高温过程中应变产生的体积差,提高涂层服役寿命,并且本发明制备的 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 块体具有较低的热导率 $0.95 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (900℃),将其做成涂层时,由于气孔,晶界增多等会导致涂层热导率进一步降低,因而隔热性能会得到进一步提高。

[0037] 换言之,所制备的钼/钽酸盐球形粉球形率>99%,流动性好,满足大气等离子喷涂技术的要求,可满足热障涂层使用要求。通过喷雾造粒机参数控制,可得到不同粒径的球形粉,得到最佳级配的球形喷涂粉末,提高喷涂涂层的致密度。

[0038] 本发明采用六价元素化合物 $\text{CaMoO}_4$ 合成 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 陶瓷,有优异的热学及力学性质,因此采用传统的离心式喷雾造粒制备球形粉,以用于热喷涂。另外,本发明利用压滤机除去球磨后浆液中的水,提高了生产效率。本发明通过熔盐降低了反应温度,避免了颗粒的长大变硬,采用氧化物为原料,转化效率和生产效率较高,熔盐可以回收利用。在本发明方案实施例中,热扩散为 $0.40\text{-}0.79\text{mm}^2/\text{s}$ ,热导率为 $0.96\text{-}1.41\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$ ,比目前制备的应用的氧化钇稳定性氧化锆YSZ( $2.3\text{-}3.5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),稀土钽酸盐( $1.4\text{-}1.9\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),稀土钼酸盐( $1.3\text{-}2.1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )的热导率低。如图所示的扫描电镜图谱SEM中,粒径范围在 $10\text{-}90\mu\text{m}$ ,可以观察到粉末粒径在这一区间分布。本发明的流动性在 $35\text{-}45\text{s}/50\text{g}$ ,即50g粉末从漏斗中完全漏到底盘的时间为 $35\text{-}45\text{s}$ 。球形率的计算方法是球形颗粒与总颗粒的比值,从扫描电镜图谱中可以看到,粉末颗粒均为近球形状。

[0039] 此外,相对于目前使用的氧化钇稳定性氧化锆YSZ( $2.3\text{-}3.5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )、稀土钽酸盐( $1.4\text{-}1.9\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )、稀土锆酸盐的热导率( $1.3\text{-}2.1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),本发明制备的六价掺杂 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 热导率低至 $0.95\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,热导率越低,隔热性能越明显, $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的热膨胀系数为 $11.5\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ,与金属基体有较好的热匹配。通过显微硬度计测试 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的硬度为 $6\text{-}7\text{GPa}$ ,通过纳米压痕测试 $\text{CaMoTa}_2\text{O}_9$ 的杨氏模量为 $138\text{GPa}$ ,相对于YSZ( $210\text{-}250\text{GPa}$ )、稀土钽酸盐( $128\text{-}178\text{GPa}$ )、稀土锆酸盐( $164\text{-}186\text{GPa}$ )的杨氏模量较低,较低的杨氏模量有助于降低涂层的内应力,为热障涂层带来更高的应变容忍度,有效地缓解由于热冲击,热膨胀失配,热循环等原因引起的应力。通过过筛得到最佳级配的粉末,先过 $100\text{-}200$ 目(取筛下),再过 $400\text{-}1000$ 目(取筛上),得到的粒径为 $10\text{-}38\mu\text{m}$ 到 $75\text{-}100\mu\text{m}$ ,颗粒较小的粉末有助于填充大颗粒间的孔隙,降低涂层的孔隙率。通过调节粉末粒径,喷涂参数,比如电压、电流等可以提高喷涂涂层的致密度。

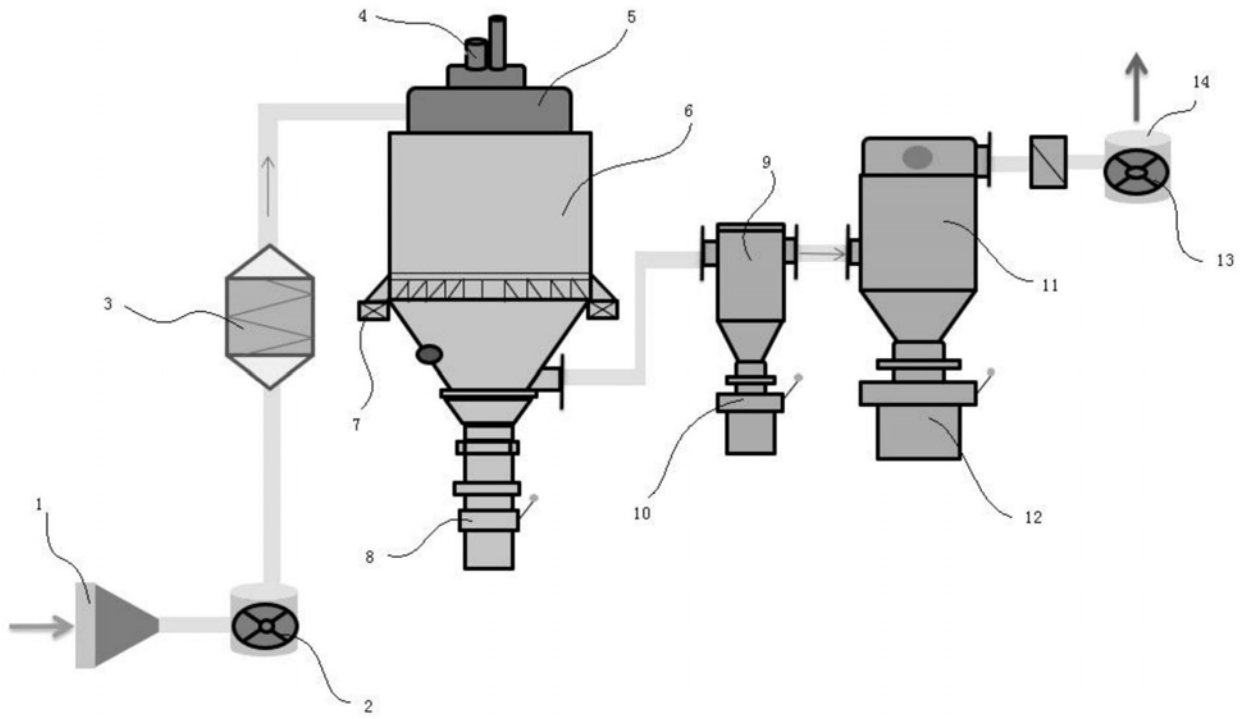


图1

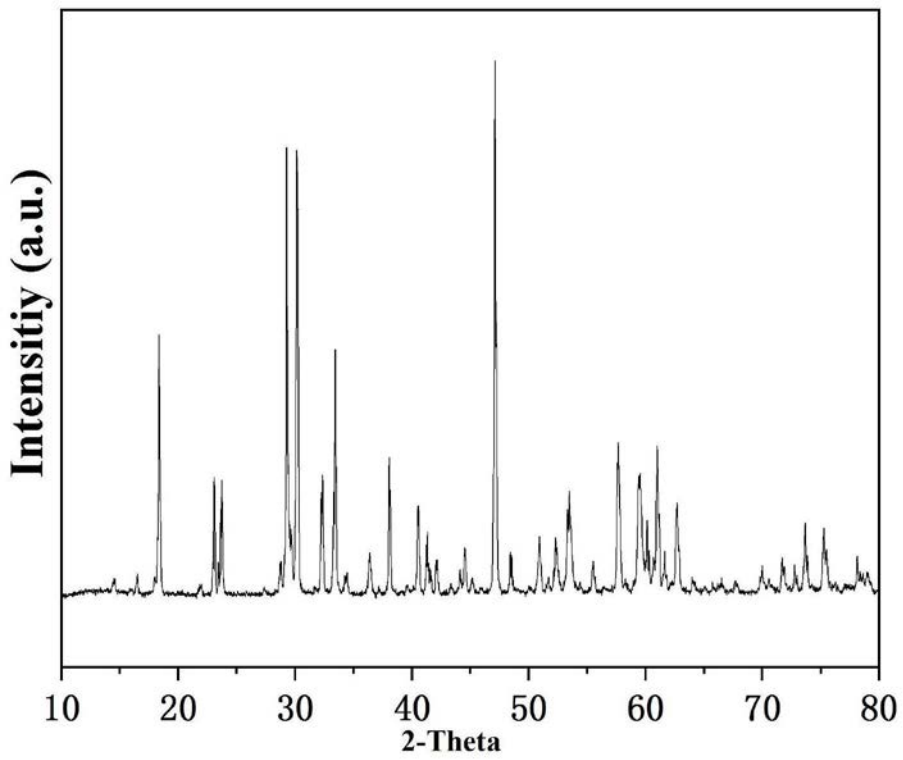


图2

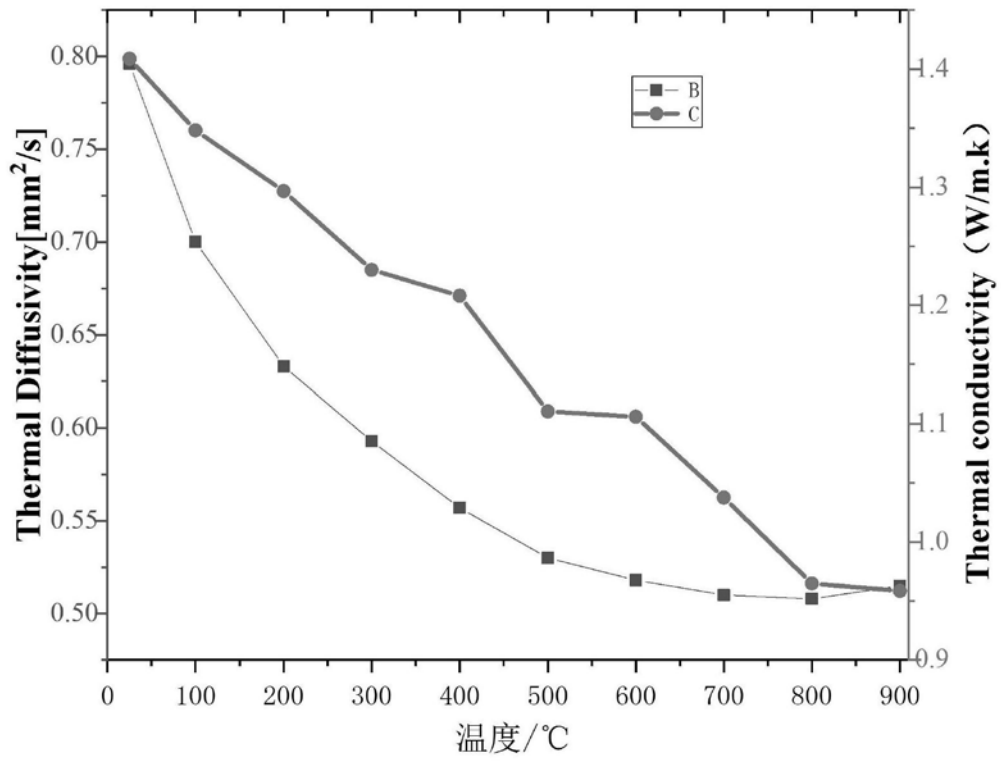


图3

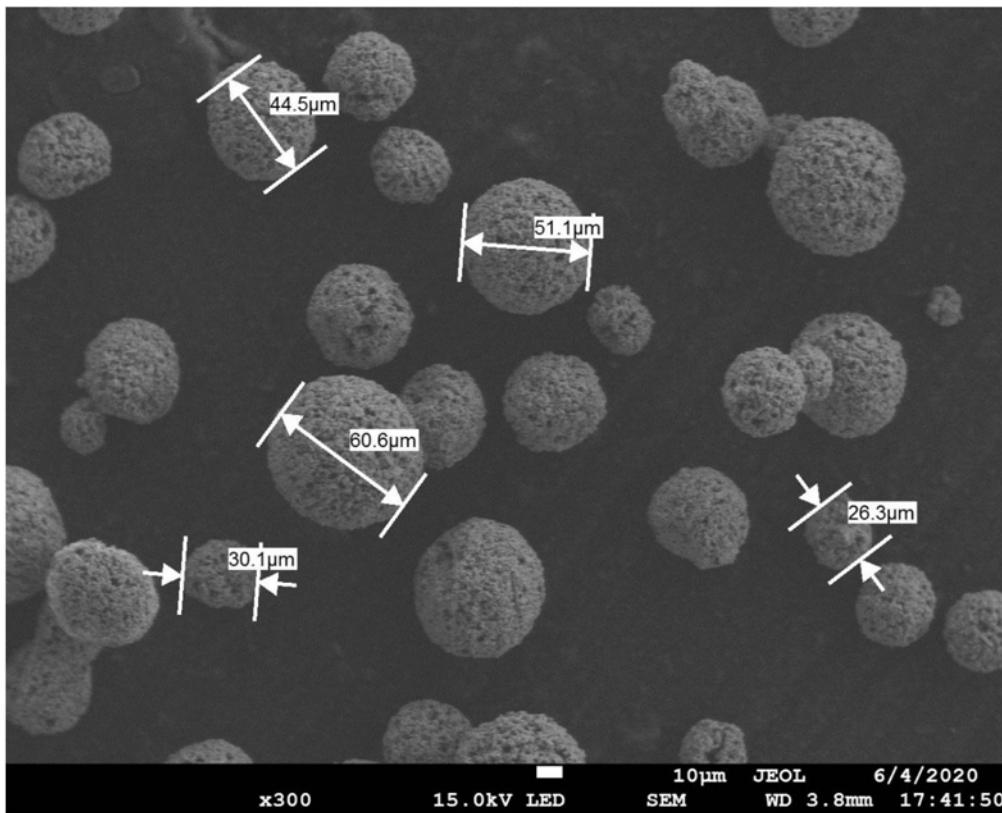


图4

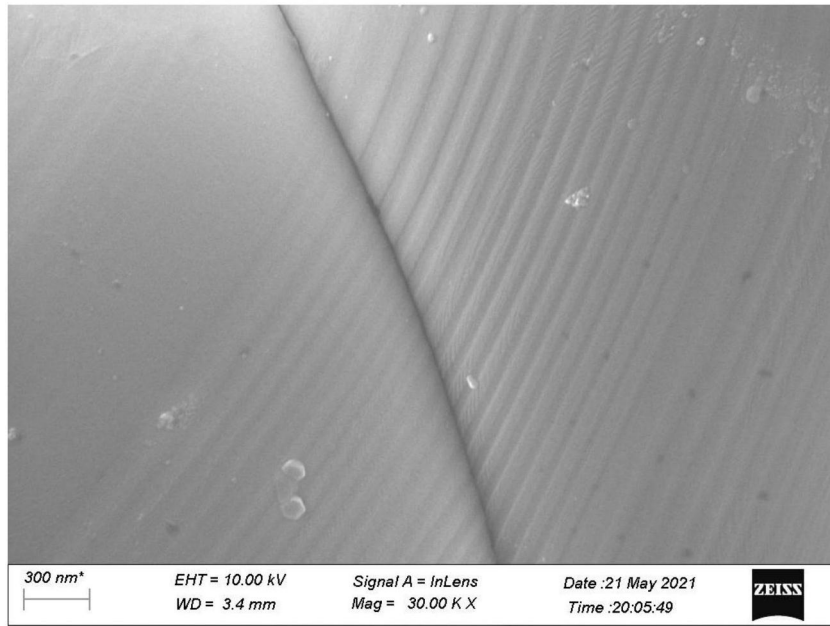


图5