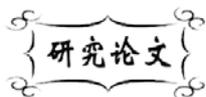


中图分类号: V232  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 01-0186-09  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.03.005



# SiC<sub>w</sub> 掺杂 GdPO<sub>4</sub> 的相组成和断裂韧性

郭磊<sup>1,2</sup>, 李广<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072;

<sup>2</sup> 天津市现代连接技术重点实验室 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072

**摘要:** GdPO<sub>4</sub> 是一种极具应用潜力的热障涂层材料, 但其断裂韧性有待进一步提升。本文在 GdPO<sub>4</sub> 中掺杂 SiC<sub>w</sub>, 研究了二者的高温相容性以及反应产物相组成, 探究了 SiC<sub>w</sub> 掺杂量对断裂韧性的影响。研究表明, 掺杂有 SiC<sub>w</sub> 的 GdPO<sub>4</sub> 在高温下发生两相反应: SiC<sub>w</sub> 掺杂量为 10 mol% 时, 反应产物为 Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>; 掺杂量为 20 mol% 时, 反应产物为 SiO<sub>2</sub>、Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>; 更高掺杂量 (30 mol%) 时, 反应产物基本为 Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。反应形成的新相对 GdPO<sub>4</sub> 有较明显的增韧作用。当 SiC<sub>w</sub> 掺杂 10 mol% 时, 复合材料的断裂韧性比纯 GdPO<sub>4</sub> 提高 20% 左右, 达到 1.37 MPa·m<sup>1/2</sup> ± 0.1 MPa·m<sup>1/2</sup>。韧化机理在于新形成的第二相有助于降低裂纹尖端扩展驱动力且产生细晶强化。此外, 反应形成的 Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 具有较低的热导率, 有利于涂层材料的隔热性能。

**关键词:** 碳化硅晶须; 磷酸钆; 相组成; 第二相; 增韧机理

## Phase Composition and Fracture Toughness of SiC<sub>w</sub> Doped GdPO<sub>4</sub>

GUO Lei<sup>1,2</sup>, LI Guang<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Material Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

<sup>2</sup> Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Key Laboratory for Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China

**Abstract:** GdPO<sub>4</sub> is a potential thermal barrier coating material, but its fracture toughness needs to be further improved. In this study, SiC<sub>w</sub> was doped into GdPO<sub>4</sub> and their high-temperature compatibility, the formed reaction products, and effects of doping on the fracture toughness were investigated. The results showed that SiC<sub>w</sub> and GdPO<sub>4</sub> underwent chemical reactions, and the reaction products were doping content dependent: at 10 mol% doping, they were composed of Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, and turned to SiO<sub>2</sub>, Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> when the doping content

收稿日期: 2019-12-14

收到修改稿日期: 2020-03-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51971156)。

通讯作者: 郭磊 (1986-), 男, 安徽舒城人, 副教授。E-mail: glei028@tju.edu.cn。

was 20 mol%; At a higher doping amount (30 mol%), the reaction product was basically  $Gd_2Si_2O_7$ . The reaction products had positive effects on the fracture toughness. The composite with 10 mol%  $SiC_w$  had a fracture toughness of  $1.37 MPa \cdot m^{1/2} \pm 0.1 MPa \cdot m^{1/2}$ , about 20% higher than that of pure  $GdPO_4$ . The toughening mechanism is that the newly formed phase can reduce the driving force for crack propagation and produce fine grain strengthening. In addition,  $Gd_{0.33}(SiO_4)_6O_2$  has a low thermal conductivity, which benefits to the thermal insulation performance of the coating.

**Key words:** Silicon carbide whisker;  $GdPO_4$ ; Phase composition; Second phase; Toughening mechanism

热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs) 是一种热防护技术, 广泛应用于航空发动机的高温部件中, 可有效提高部件的使用温度<sup>[1-3]</sup>。目前最常用的是 YSZ ( $Y_2O_3$  部分稳定  $ZrO_2$ ) 热障涂层, 但它在高温 ( $>1200^\circ C$ ) 下会面临以下几个问题: (1) 涂层烧结加剧, 导致隔热性能和应变容限降低; (2) 高温长时间服役时, 原先的  $t'$  相 (非平衡四方相) 会分解成  $t$  相 ( $t-ZrO_2$ ) 和  $c$  相 ( $c-ZrO_2$ ), 其中  $t$  相在冷却过程中又会发生相变, 并伴随较大的体积膨胀, 导致涂层产生裂纹; (3) 此外, 在高于  $1250^\circ C$  时, 环境沉积物 CMAS (主要成分为  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  的尘埃、砂砾、火山灰等) 对涂层腐蚀加剧, 造成涂层过早失效<sup>[4-8]</sup>。

随着航空发动机推重比不断提升, 热障涂层的服役温度持续提高, 急需研发新型超高温热障涂层。截止目前, 一些高温陶瓷引起了人们的关注, 并被认为有可能取代 YSZ 用作超高温热障涂层。Fabrichnay 等人<sup>[9]</sup>研究了  $Y_2O_3-RE_2O_3$  ( $RE = Yb, Gd, Sm, Nd$ ) 共掺杂  $ZrO_2$ , 发现共掺杂可显著提高  $ZrO_2$  的高温相稳定性。Cao 等人<sup>[10]</sup>的研究表明  $REMgAl_{11}O_{19}$  ( $RE = Nd, Sm, Gd$ ) 是一种潜在的热障涂层材料, 但用它们制备涂层时容易发生分解, 不利于涂层寿命。本课题组对稀土磷酸盐材料进行了系统研究<sup>[11-13]</sup>, 发现其中的  $GdPO_4$  高温相稳定性好、热导率低以及抗 CMAS 腐蚀优异, 而且它与热障涂层中的热生长氧化层 (Thermally Grown Oxide, TGO 层) 有很好的兼容性, 在热障涂层方向具有很好的应用前景; 但  $GdPO_4$  有一个缺点不可忽视, 即与其它新型热障涂层材料一样具有较低的断裂韧性。因此, 为实现  $GdPO_4$  涂层的应用, 增韧研究不可少。

断裂韧性是热障涂层的一个重要性能指标, 热障涂层材料增韧的一个重要手段是掺杂引起点阵的晶格畸变, 或者是引入第二相。Zhao 等人<sup>[14]</sup>探讨了  $Sc_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$  掺杂含量对  $Nd_2Zr_2O_7$  材料的相组成和热、力学性能的影响, 发现随着  $Fe_2O_3$  含量的不断增加, 材料的硬度及断裂韧性首先呈现较大的升高, 当  $Fe_2O_3$  掺杂量达到 30 mol% 时, 硬度及断裂韧性达到最大值, 之后随着掺杂量的进一步增加, 硬度及断裂韧性减小。Deng 等人<sup>[15]</sup>采用阴极等离子电解沉积 (Cathodic Plasma Electrolytic Deposition, CPED) 技术制备了 Pt 粒子弥散分布的 8YSZ 涂层, 发现增韧效果随着 Pt 含量的增加而增加, 增韧机理在于 Pt 粒子塑性变形吸收裂纹扩展的能量, 钝化裂纹尖端, 减小裂纹尺寸, 提高涂层的临界断裂应力。

此外, 在陶瓷材料中掺杂  $SiC$  晶须 ( $SiC_w$ ) 也有助于提高韧性。 $SiC_w$  是一种直径为纳米至微米级、有高度单一取向的单晶短纤维, 具有高熔点、低密度、高抗拉强度、高弹性模量、低热膨胀率以及与金属和陶瓷基体之间良好的相容性等优点<sup>[16,17]</sup>。Luo 等人<sup>[18]</sup>采用  $Al_2O_3$  包覆及热压成型工艺制备了  $SiC_w/SiC$  复合材料, 实验结果表明: 复合材料的断裂韧性达到  $13.6 MPa \cdot m^{1/2} \pm 2.1 MPa \cdot m^{1/2}$ 、弯曲强度达到  $533.3 MPa \pm 18.2 MPa$ 、维氏硬度达到  $20.6 GPa \pm 2.5 GPa$ 。Liu 等人<sup>[19]</sup>对  $700^\circ C \sim 1200^\circ C$  下  $Al_2O_3-SiC_w-SiC_{np}$  复合材料力学性能的变化进行了研究, 发现: 弯曲强度随温度升高先增大后减小, 在  $850^\circ C$  达到最大值 673 MPa; 断裂韧性在  $700^\circ C \sim 1100^\circ C$  之间不断下降, 在  $1200^\circ C$  突然上升并有明显的塑性变化。高温下力学性能的退化归因于  $SiC$  的氧化和弹性模量的减小, 更高温下

力学性能的改善则是由于微裂纹及缺陷的愈合以及界面结合强度的降低。Lin 等人<sup>[20]</sup>采用包覆、热压成型工艺制备了 ZrB<sub>2</sub>-SiC<sub>w</sub>-ZrO<sub>2</sub> 复合材料, 研究表明在晶须增韧和相变增韧共同作用下, 复合材料的断裂韧性得到明显提升, 达到 8.2 MPa·m<sup>1/2</sup>。

基于 SiC<sub>w</sub> 对陶瓷材料良好的增韧功能, 本文拟采用 SiC<sub>w</sub> 作为 GdPO<sub>4</sub> 热障涂层材料的增韧剂, 研究高温下 SiC<sub>w</sub> 和 GdPO<sub>4</sub> 的相容性, 探究二者的高温作用规律及其对陶瓷断裂韧性的影响, 阐明掺杂 GdPO<sub>4</sub> 热障涂层材料的韧化机理。

表 1 SiC<sub>w</sub> 物理性能参数  
Table 1 Physical performance parameters of SiC<sub>w</sub>

Decomposition temperature / K	2973
Linear expansion coefficient	$2.98 \times 10^{-6}$
Density / g·cm <sup>-3</sup>	3.216
Hardness / GPa	9.5

## 1 实 验

### 1.1 GdPO<sub>4</sub> 粉体和 SiC<sub>w</sub> 预处理

采用化学共沉淀法和煅烧法制备 GdPO<sub>4</sub> 原料粉体, 步骤简略如下: 分析纯 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与过量分析纯 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 充分反应、洗涤、抽滤、烘干、煅烧。详情见参考文献 [21]。本实验所用的 SiC<sub>w</sub> 为徐州宏武纳米材料有限公司生产, 其物理性能参数列于表 1。

对 SiC<sub>w</sub> 进行有效分散是 SiC<sub>w</sub> 应用于 GdPO<sub>4</sub> 增韧的关键一环。SiC<sub>w</sub> 分散前需要进行预处理。晶须预处理的过程分为两步: 第一步, 将晶须置于氢氟酸中酸洗 24 h, 酸洗后用去离子水洗涤, 至上清液呈中性, 抽滤至滤饼自然开裂; 第二步, 将酸洗后的晶须用乙酰丙酮浸泡 24 h, 无水乙醇洗涤, 抽滤三次, 滤饼置于烘箱 180°C 保温 5 h 烘干待用。预处理的目的是去除 SiC<sub>w</sub> 表面残留的杂质, 去除 SiC<sub>w</sub> 分子极性。

### 1.2 SiC<sub>w</sub>/GdPO<sub>4</sub> 粉体的制备

本实验设计了 0 mol%、10 mol%、20 mol%、30 mol% SiC<sub>w</sub> 掺杂 GdPO<sub>4</sub> 基体: 采用文献 [22] 报道的晶须分散混合方法, 将制备的 GdPO<sub>4</sub> 粉体与预处理之后的 SiC<sub>w</sub> 混合放入由丙三醇、乙醇、曲拉通、柠檬酸按一定比例配制好的分散体系中 (丙三醇 138 mL、乙醇 92 mL、曲拉通 15 mL), 恒温磁力搅拌器高速搅拌 2 h, 超声波震荡 10 min。无水乙醇洗涤、抽滤 3 次, 滤饼放入烘箱 180°C 烘干 5 h, 即可得到不同 SiC<sub>w</sub> 掺杂量的混合粉体。

### 1.3 SiC<sub>w</sub>/GdPO<sub>4</sub> 材料的制备

SiC<sub>w</sub> 掺杂 GdPO<sub>4</sub> 材料的制备过程为: 将 1.2 小节制备的 SiC<sub>w</sub>/GdPO<sub>4</sub> 粉体置于管式炉 (天津中环电炉公司) 中 1500°C 保温 15 h, 保护气氛为氩气。将烧结后的粉体冷压成型, 重新置于管式炉中, 氩气保护 1500°C 保温 4 h。第二次烧结的目的是让块材中的晶粒结晶化程度更加均匀, 使其烧结致密化, 同时释放压块过程中产生的内应力。两步烧结后即可得到实验所需要的掺杂材料。

### 1.4 测试分析

显微结构分析: 采用日本日立公司的 SU1510 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察 SiC<sub>w</sub>/GdPO<sub>4</sub> 粉体, 观察晶须在基体中的分散情况和不同掺杂量烧结体的显微结构形貌。

物相分析：采用德国布鲁克公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对烧结后的掺杂试样进行 XRD 分析，以研究烧结产物的相组成。

断裂韧性：采用维氏压痕法测量断裂韧性。断裂韧性  $K_{IC}$  由下式计算<sup>[23]</sup>：

$$K_{IC} = 0.16H_V \frac{a^2}{c^{3/2}} \quad (1)$$

式中， $H_V$  为材料的维氏硬度， $a$  为压痕对角线半长， $c$  是压痕裂纹半长 (如图 1 所示)。

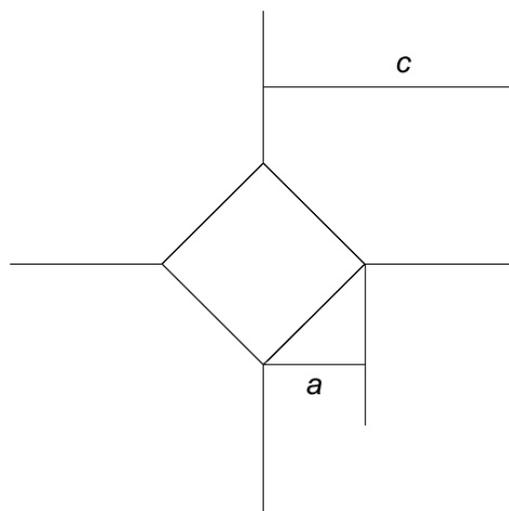


图 1 维氏压痕法测定断裂韧性示意图  
Figure 1 Schematic diagram of the measurement of fracture toughness by indentation method

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiC<sub>w</sub> 和 GdPO<sub>4</sub> 物相分析

图 2 为采用化学共沉淀法和煅烧法制备的 GdPO<sub>4</sub> 原料粉体热处理前后的 XRD 图谱。从图中可以看出，900°C 恒温热处理 4 h 后的粉末 XRD 图谱与未热处理的粉末相比，衍射峰更细更窄，衍射强度更强，这是因为经过高温处理，粉末晶粒的结晶化程度更好，不完全结晶与未结晶的晶粒变少。图 3 (a) 为 SiC<sub>w</sub> 的 XRD 图，其衍射峰细窄，衍射峰强度高，没有杂峰，纯度较高。图 3 (b) 为 SiC<sub>w</sub> 的扫描电镜照片，晶须呈细长杆状交错分布，长细比较大，弯晶复晶率低，晶须满足预期选材要求。

### 2.2 粉体、掺杂块材物相分析及性能测试

图 4 (a)、(b) 和 (c) 分别为 SiC<sub>w</sub> 掺杂量 10 mol%、20 mol% 和 30 mol% 的 SiC<sub>w</sub>/GdPO<sub>4</sub> 粉体 SEM

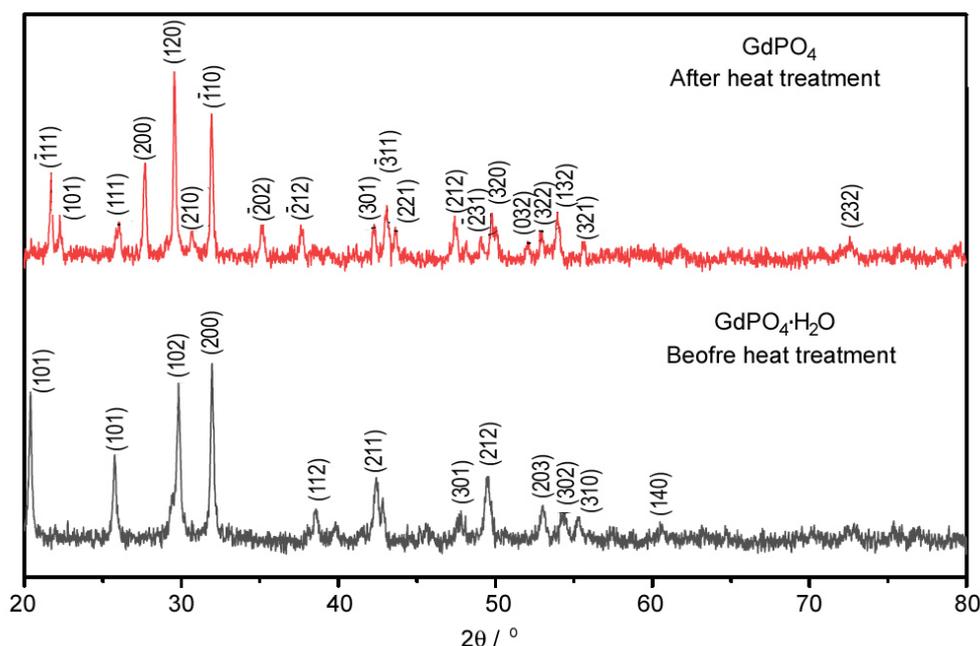


图 2 GdPO<sub>4</sub> 粉体热处理前后 XRD 图谱  
Figure 2 XRD patterns of GdPO<sub>4</sub> powder before and after heat treatment

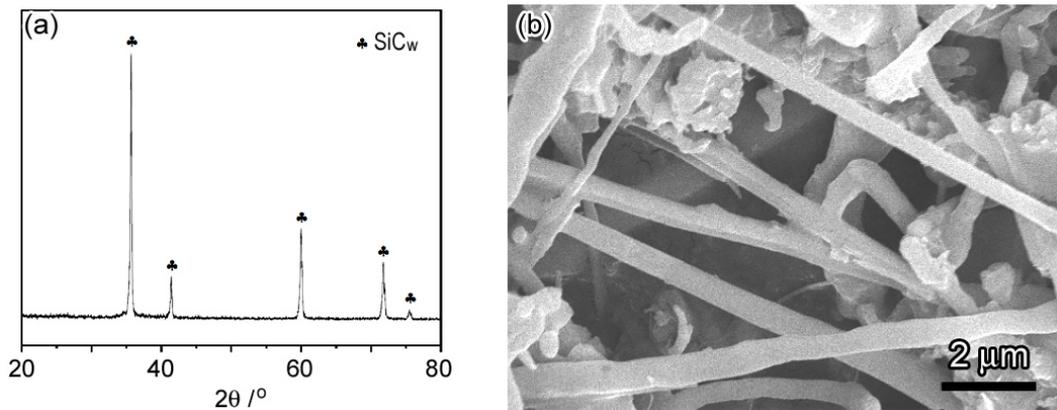


图 3 SiC<sub>w</sub> 的 (a) XRD 图谱和 (b) 扫描照片  
 Figure 3 (a) XRD pattern and (b) SEM micrograph of SiC<sub>w</sub>

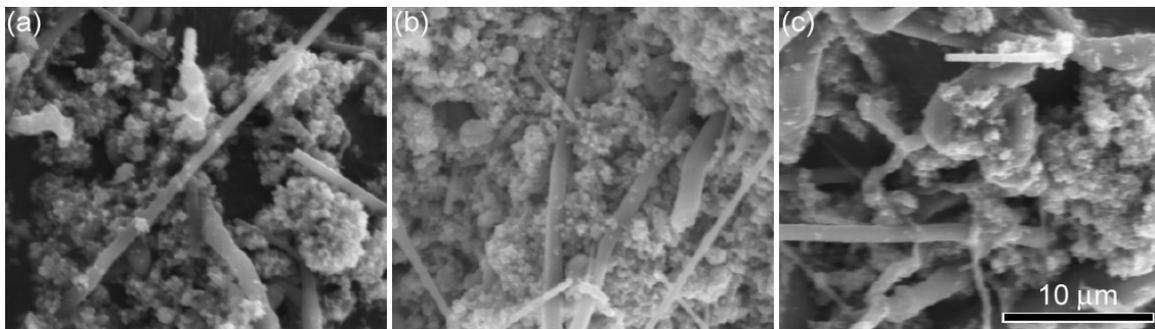


图 4 不同 SiC<sub>w</sub> 掺杂量的粉体 SEM 照片: (a) 10 mol%; (b) 20 mol%; (c) 30 mol%  
 Figure 4 SEM images of powders doped with (a) 10 mol%, (b) 20 mol% and (c) 30 mol% SiC<sub>w</sub>

照片。从图中可以看出, SiC<sub>w</sub> 在 GdPO<sub>4</sub> 粉体基体中呈穿插, 吸附状, 无明显的团聚现象, 分布较为均匀。此外, 随着 SiC<sub>w</sub> 掺杂量的增加, 晶须在 GdPO<sub>4</sub> 粉体基体中分布越来越密集, 但没有发生团聚。这表明如前所述的分散混合方法能使晶须达到较为良好的分散效果, 且使其较为均匀分布于 GdPO<sub>4</sub> 基体。其原因是: 使用的曲拉通是一种非离子型的表面活性剂, 其分子内兼含有配基及羟基; 而碳化硅晶须的分子极性较小, 曲拉通在其表面吸附时一般以其亲油基靠近 SiC<sub>w</sub> 表面, 而极性基则朝向乙醇及丙三醇介质中; 如此形成的 SiC<sub>w</sub>-表面活性剂-分散剂的“水包油”体系降低了碳化硅晶须单体之间的吸引力, 阻止了碳化硅晶须的团聚缠结, 从而改善了碳化硅晶须在基体中的分散情况<sup>[22]</sup>。

图 5 (a)、(b) 和 (c) 分别为 SiC<sub>w</sub> 掺杂量 10 mol%、20 mol% 和 30 mol% 的 SiC<sub>w</sub>/GdPO<sub>4</sub> 烧结体 XRD 图谱。使用 Jade 软件将所得 XRD 图谱与标准物质 PDF 卡片比对, 确定了不同晶须掺杂量条件下得到的烧结体的物相组成。当 SiC<sub>w</sub> 掺杂量为 10 mol% 时, 烧结体相组成为 GdPO<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub> 与稀土硅酸盐氧磷灰石 [Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]; 当 SiC<sub>w</sub> 掺杂量为 20 mol% 时, 烧结体中含由 SiO<sub>2</sub>、Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> 和 Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 继续增加晶须掺杂量到 30 mol% 时, 烧结体由 Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 构成。因此可以确定, 随着 SiC<sub>w</sub> 掺杂量的增加, SiC<sub>w</sub> 与 GdPO<sub>4</sub> 基体的反应越来越复杂。当晶须掺杂量达到一定量时, GdPO<sub>4</sub> 基体会与晶须完全反应生成 Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。晶须掺杂量为 20 mol% 时, SiC<sub>w</sub> 掺杂量还不足以使 SiC<sub>w</sub> 与 GdPO<sub>4</sub> 基体的反应过程完全进行, 此成分下所得产物 Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 乃是中间产物。

图 6 (a) 所示为未掺杂 SiC<sub>w</sub> 的纯 GdPO<sub>4</sub> 烧结体表面形貌 SEM 照片。从图中可以看出, GdPO<sub>4</sub> 晶粒尺寸在 20 μm 以内, 材料致密度高。图 6 (b) 为 10 mol% SiC<sub>w</sub> 掺杂 GdPO<sub>4</sub> 烧结体的 SEM 照片, 可以发现衬度明显不同的两种化合物, 分别标示为 A (黑色衬度) 和 B (白色衬度)。对化合物 A 和 B

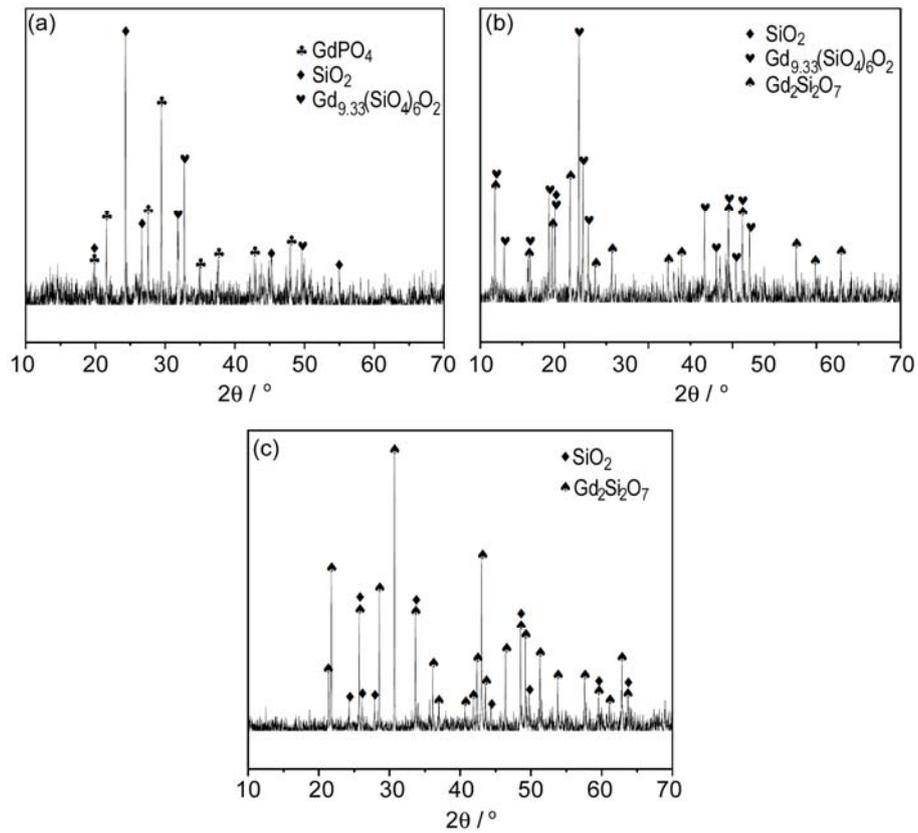


图 5 不同  $\text{SiC}_w$  掺杂量的烧结体 XRD 图谱: (a) 10 mol%; (b) 20 mol%; (c) 30 mol%  
 Figure 5 XRD patterns of the bulks doped with (a) 10 mol%, (b) 20 mol% and (c) 30 mol%  $\text{SiC}_w$

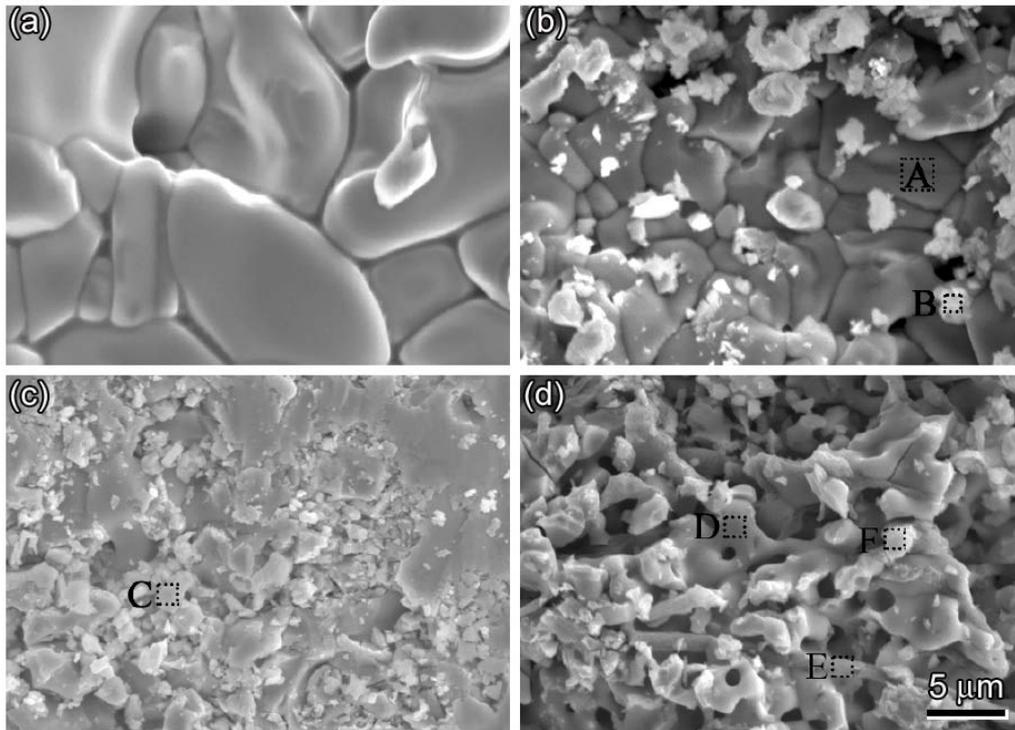


图 6 不同  $\text{SiC}_w$  掺杂量的烧结体显微结构 SEM 照片: (a) 0 mol%; (b) 10 mol%; (c) 20 mol%; (d) 30 mol%  
 Figure 6 SEM images of sintered bodies doped with (a) 0 mol%, (b) 10 mol%, (c) 20 mol%, (d) 30 mol%  $\text{SiC}_w$

进行 EDS 分析, 结果如表 2 所示: A 中含有 17.45 at.% Gd、16.59 at.% P 和 65.99 at.% O, B 中含有 21.34 at.% Gd、15.08 at.% Si 和 61.57 at.% O。结合 XRD 分析结果, 可确认 A 为 GdPO<sub>4</sub>, B 为 Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>。与图 6 (a) 对比可以发现, 图中 GdPO<sub>4</sub> 晶粒尺寸小于 10 μm, 晶粒明显细化。第二相粒子细化晶粒的原因是: 由于第二相的引入, 晶界能升高, 抑制了晶界扩展, 阻碍基体晶粒长大。当 SiC<sub>w</sub> 掺杂量为 20 mol% 时 [图 6 (c)], GdPO<sub>4</sub> 基底上覆盖有较多的反应产物, 从 XRD 分析结果来看, 这些产物相结构复杂。30 mol% SiC<sub>w</sub> 掺杂 GdPO<sub>4</sub> 烧结体 SEM 照片如图 6 (d) 所示, 在图中依稀可见一些 SiC<sub>w</sub> (E), 但未发现明显的 GdPO<sub>4</sub>, 这可能是由于 SiC<sub>w</sub> 掺杂量过大, 导致二者间的反应完全消耗了 GdPO<sub>4</sub>。对其进行 EDS 分析, 结果列于表 2 所示。结合图 5 (c) 中的 XRD 结果, 可确定 D 和 F 为 Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>。

表 2 图 6 中化合物 A~E 的成分(at.%)  
Table 2 Chemical composition of compounds A~E (at.%) in Figure 6

	Gd	P	O	Si	C
A	17.45	16.56	65.99	—	—
B	21.34	—	61.57	17.54	—
C	29.64	—	49.61	20.75	—
D	25.50	—	50.49	24.01	—
E	12.14	—	36.33	31.72	19.81
F	19.67	—	61.01	19.32	—

表 3 掺杂 10 mol% SiC<sub>w</sub> 的烧结体维氏硬度和断裂韧性  
Table 3 Vickers hardness and fracture toughness of the sintered bulk doped with 10 mol% SiC<sub>w</sub>

Material	H <sub>v</sub> / GPa	K <sub>IC</sub> / MPa·m <sup>1/2</sup>
10 mol% SiC <sub>w</sub> - GdPO <sub>4</sub>	0.68 ± 0.3	1.37 ± 0.1
GdPO <sub>4</sub>	4.93 ± 0.3	1.16 ± 0.2

对烧结体进行了维氏硬度测定。由于 SiC<sub>w</sub> 掺杂量为 20 mol% 或 30 mol% 时, SiC<sub>w</sub> 与 GdPO<sub>4</sub> 基体反应产生 Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 文献<sup>[24]</sup>报道 Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 发光效果较好, 常被用于发光材料, 但其韧性较差, 故本实验不再涉及 Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 维氏硬度及韧性测定。按前面所述的方法测定了 10 mol% SiC<sub>w</sub> 掺杂的烧结体维氏硬度 H<sub>v</sub> 及断裂韧性 K<sub>IC</sub>, 结果列于表 3。同时列于表 3 还有纯 GdPO<sub>4</sub> 烧结体的维氏硬度和断裂韧性, 可以看出 10 mol% SiC<sub>w</sub> 的加入使得材料的断裂韧性提高了近 20%。其原因在于:

(1) 一般情况下裂纹在第二相粒子与基体界面上首先将发生倾斜型偏转 [图 7 (a)], 其倾斜角  $\theta$  的大小取决于第二相粒子相对于扩展着的裂纹而言所处的位置及其取向。倾斜后的裂纹发生进一步扩展时, 就有可能导致裂纹前端发生歪扭, 尤其是在相邻粒子间的相对取向迫使裂纹分别沿着两个相对方向发生偏转时, 裂纹的偏转将表现为歪扭型 [图 7 (b)]。裂纹的偏转消耗了能量, 导致裂纹尖端扩展驱动力降低, 从而产生增韧效果。

(2) 第二相粒子的存在提高了晶界能, 抑制了基体晶粒的长大, 细化了基体晶粒, 通过细晶强化提高了基体的断裂韧性<sup>[25]</sup>。

SiC<sub>w</sub> 在高温下与 GdPO<sub>4</sub> 反应生成的稀土硅酸盐氧磷灰石相能提高 GdPO<sub>4</sub> 的韧性。然而, 随着 SiC<sub>w</sub> 掺杂量的增加, 产生的低熔点低韧性的二硅酸盐则不利于复合材料韧性的提高。因此, 为得到具有较好韧性的复合材料, SiC<sub>w</sub> 掺杂量应低于 10 mol%。同时, 为了避免高温下 SiC<sub>w</sub> 与基体材料反

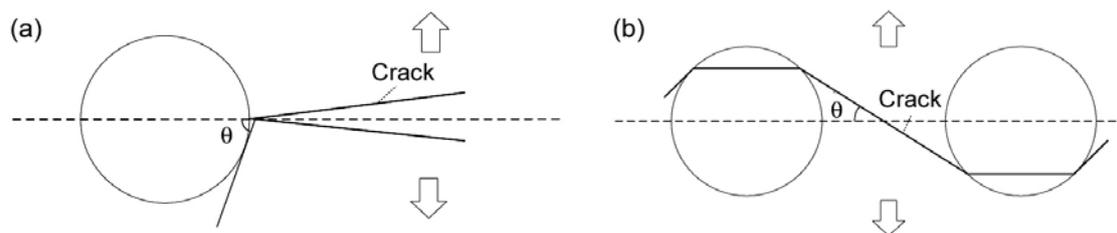


图7 裂纹偏转示意图

Figure 7 Schematic diagrams of the crack deflections

应, 以发挥晶须在增韧方面的优良性能, 可采用包覆法优化实验, 如在  $\text{SiC}_w$  表面包覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 隔绝  $\text{SiC}_w$  与  $\text{GdPO}_4$  接触, 达到晶须增韧  $\text{GdPO}_4$  之目的。此外, 反应形成的  $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  具有极低的热导率, 有利于涂层材料的隔热能力<sup>[26]</sup>。

### 3 结 论

本文制备了  $\text{SiC}_w$  掺杂的  $\text{GdPO}_4$  粉体 (掺杂量分别为 0 mol%、10 mol%、20 mol% 和 30 mol%), 在烧结制备块材的过程中 (氩气气氛),  $\text{SiC}_w$  和  $\text{GdPO}_4$  发生高温反应。  $\text{SiC}_w$  掺杂量为 10 mol% 时, 反应产物为  $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  和  $\text{SiO}_2$ ; 随着掺杂量的增加,  $\text{SiC}_w$  与  $\text{GdPO}_4$  基体的反应越来越充分, 30 mol% 掺杂量时, 烧结体基本由  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  与  $\text{SiO}_2$  组成。采用维氏压痕法测量了 10 mol%  $\text{SiC}_w$  掺杂  $\text{GdPO}_4$  的断裂韧性, 为  $1.37 \pm 0.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 比纯  $\text{GdPO}_4$  提高 20% 左右。增韧机理为:  $\text{SiC}_w$  与  $\text{GdPO}_4$  反应生成的第二相 [ $\text{Gd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  和  $\text{SiO}_2$ ] 一方面可以使裂纹偏转, 降低裂纹尖端扩展驱动力降低, 另一方面则可以细化晶粒, 具有细晶强化作用。

### 参考文献

- [1] 李广荣, 杨冠军. 热障涂层高温跨尺度服役机理及多维度结构设计[J]. 现代技术陶瓷, 2018, 39 (05): 321–354.
- [2] 郭巍, 马壮, 刘玲, 等. 航空发动机用热障涂层的 CMAS 侵蚀及防护[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38 (03): 159–175.
- [3] 马壮, 刘玲, 郑伟. 航空发动机环境障涂层: 材料及性能[J]. 现代技术陶瓷, 2019, 40 (05): 331–344.
- [4] 唐健江, 白宇, 王政. 高温热循环对不同结构 YSZ 涂层隔热性能的影响[J]. 热加工工艺, 2019 (20): 114–118.
- [5] GUO L, XIN H, ZHANG Z, et al. Microstructure modification of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilized  $\text{ZrO}_2$  thermal barrier coatings by laser glazing and the effects on the hot corrosion resistance [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2020, doi.org/10.1007/s40145-020-0363-z.
- [6] 贾芳, 高丽华, 于月光, 等. YSZ 粉末结构特征对其 PS-PVD 热障涂层形貌影响的研究[J]. 热喷涂技术, 2018, 10 (03): 50–58+64.
- [7] 张小锋, 周克崧, 刘敏, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积 7YSZ 热障涂层形成机制[J]. 中国科学: 技术科学, 2019, (11): 1–12.
- [8] 李宇杰, 于月光, 冀晓鹏, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量对 YSZ 热障涂层性能的影响[J]. 热喷涂技术, 2018, 10 (01): 62–68.
- [9] REBOLLO NR, FABRICJNAY O, LEVI CG. Phase stability of Y-Gd co-doped zirconia [J]. Zeitschrift Fur Metallkunde, 2003, 94 (3): 163–170.
- [10] CAO XQ, ZHANG YF, ZHANG JF, et al. Failure of the plasma-sprayed coating of lanthanum hexaluminat [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28 (10): 1979–1986.

- [11] LI MZ, CHENG YL, GUO L, et al. Preparation of plasma sprayed nanostructured GdPO<sub>4</sub> thermal barrier coating and its hot corrosion behavior in molten salts [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (10): 7797–7803.
- [12] WANG F, GUO L, WANG CM, et al. Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistance characteristics of LnPO<sub>4</sub>, (Ln = Nd, Sm, Gd) thermal barrier oxides [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37 (1): 289–296.
- [13] LI MZ, CHENG YL, GUO L, et al. Preparation of nanostructured Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-LaPO<sub>4</sub> thermal barrier coatings and their calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistance [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37 (10): 3425–3434.
- [14] 赵孝祥. 锆酸钆热障涂层材料增韧研究[D]. 天津大学硕士学位论文, 2017.
- [15] 邓舜杰, 何业东, 王鹏, 等. 阴极等离子电解大面积沉积弥散 Pt 微粒增韧 8YSZ 热障涂层[J]. *材料热处理学报*, 2015, (5): 191–197.
- [16] 王秋红, 郑勇, 孙帆, 等. 碳化硅晶须的制备及其在复合材料增韧中的应用[J]. *硬质合金*, 2010, 27 (01): 49–54.
- [17] 李纓. 碳化硅晶须及其陶瓷基复合材料[J]. *陶瓷*, 2007, (08): 39–42.
- [18] LUO Y, ZHENG SL, MA SH, et al. Mullite-bonded SiC<sub>w</sub> reinforced SiC matrix composites: preparation, characterization and toughening mechanisms [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38: 5282–5293.
- [19] LIU XF, LIU HJ, HUANG CZ, et al. High temperature mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based ceramic tool material toughened by SiC whiskers and nanoparticles [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (1): 1160–1165.
- [20] JIA L, YU H, HOU AZ. Damage resistance, R-curve behavior and toughening mechanisms of ZrB<sub>2</sub>-based composites with SiC whiskers and ZrO<sub>2</sub> fibers [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (2): 2690–2698.
- [21] 李明珠. GdPO<sub>4</sub> 热障涂层的热循环性能和 CMAS 腐蚀行为的研究[D]. 天津大学硕士学位论文, 2018.
- [22] 陈永熙, 周毅, 付黄埔, 等. SiC 晶须-氮化铝分散工艺的研究[J]. *武汉理工大学学报*, 1994 (3): 95–98.
- [23] EVANS AG, CHARLES EA. Fracture toughness determinations by indentation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1976, 59: 371–372.
- [24] 万欢欢, 冯鹤, 肖丰, 等. Gd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 体系的相关系及其发光性能[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45 (01): 64–69.
- [25] 龚江宏. 陶瓷材料断裂力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
- [26] WU R, PAN W, REN XR, et al. An extremely low thermal conduction ceramic: RE<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> silicate oxyapatite [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60 (15): 5536–5544.