

硝酸腐蚀对等离子喷涂 YAG:Ce 涂层 发光性能的影响

曾 鹏, 王卫泽, 王和慧, 于景业, 吴良敏

(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: 为探讨荧光元素在腐蚀监测领域的应用, 围绕 Ce 掺杂 YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) 粉末和涂层的制备, 探讨硝酸腐蚀对涂层发光性能的影响。结果表明高温固相法形成的 YAG:Ce 粉末主要为 YAG 相, 等离子喷涂涂层则以 YAG 和 YAP ($YAlO_3$) 相为主。经过在硝酸中腐蚀不同的时间后, 涂层的孔隙率和衍射峰的强度均增加。同时, 衍射峰的主峰位置发生移动。涂层的发光强度随腐蚀时间的增加呈现先增加再降低之后增大的波动趋势。涂层的发光强度受其孔隙率、衍射峰位置和强度等多种因素的影响。

关键词: YAG:Ce; 荧光; 硝酸腐蚀; 等离子喷涂; 涂层

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0339-05

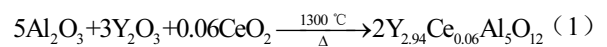
腐蚀存在于各行各业, 主要表现为材料的减少和性能的退化。每年腐蚀均会造成大量的经济损失, 在行业中, 石油石化设备的腐蚀更为突出。其中, 炼油厂塔顶的冷凝系统由于受原油中各种腐蚀介质的直接作用, 是炼油厂腐蚀最严重的装置之一。随着加工原油硫含量的不断增加, 劣质化日趋突出, 装置设备的腐蚀越来越严重^[1], 由腐蚀引发的设备问题和安全隐患也逐渐增多。对设备进行腐蚀检测, 从而及时掌握设备的腐蚀状况, 对于保证设备的安全运行具有重要意义。

腐蚀检测的目的是通过测定腐蚀量、腐蚀速度或腐蚀状态, 从而得到材料结构和性质的变化。检测方法包括无损检测法^[2-4]、物理机械方法^[5]、化学分析方法^[6]和电化学方法^[7]等等。荧光法表征材料的损失具有直观性和可监测性, 目前用于磨损^[8]、涂层剥离^[9]、应力状态显示^[10]等方面。同时, 在腐蚀检测方面, 荧光元素也有研究, 已有工作利用荧光材料测试铝合金基体的腐蚀^[11], 具有较高的灵敏度。但在其他的腐蚀检测领域, 荧光材料的研究较少。

Ce 掺杂的 YAG 能够发出黄光, 同时与激发剩余的蓝光混合而形成白光。目前, 针对 YAG:Ce 粉末及相关材料的制备与性能已经进行了一定的研究^[12]。本实验将采用等离子喷涂方法制备 YAG:Ce 涂层, 并研究腐蚀环境对涂层荧光性能的影响, 从而为相关腐蚀环境的监测提供新途径。

1 实 验

采用高温固相法合成 YAG:Ce 粉末。铈离子浓度为 0.06, YAG:Ce 高温合成的化学反应方程式为:



按照计量比准确称取相应的 Al_2O_3 、 Y_2O_3 和激活剂 CeO_2 , 加入氧化锆陶瓷球磨罐中。按照其反应物总质量的 1.15% 加入助熔剂 BaF_2 和 H_3BO_3 (其中 BaF_2 和 H_3BO_3 的质量比为 1:1), 加入适量数量的陶瓷球, 通过可调摆动式行星球磨机球磨, 使粉末充分混合。将混合好的粉末转移到刚玉坩埚中, 在还原气氛中加热到 1300 $^\circ\text{C}$, 保温 3 h, 并随炉冷却至室温后取出、研磨。以去离子水为介质、PVA (聚乙烯醇) 为黏结剂, 与 YAG:Ce 粉体混合球磨后, 通过高速离心喷雾干燥机进行喷雾造粒。造粒过程中调节进口温度为 290 $^\circ\text{C}$, 喷头转动频率为 156 Hz, 送料机的转速为 12.5 r/min。最终得到流动性较好的 YAG:Ce 粉末。

喷涂前, 首先在不送粉的条件下, 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层沉积粘结底层和 YAG:Ce 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

收稿日期: 2017-01-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51275172); 上海市项目 (15PJJD009, 14DZ2261205); 航空基金 (2015ZES7001, 2013ZFS7001)

作者简介: 曾 鹏, 男, 1990 年生, 硕士生, 华东理工大学, 上海 200237, 电话: 021-64252819, E-mail: wangwz@ecust.edu.cn

基体上制备发光涂层，YAG:Ce 涂层的喷涂功率为 36 kW，喷涂距离为 85 mm。喷枪由 ABB 机械手操作，喷涂时的移动速度为 150 mm/s。

将涂层试样置于 1.5 mol/L 的硝酸溶液中分别腐蚀 5, 10, 15, 20 和 25 h。腐蚀在 25 °C 的恒温箱中进行。腐蚀后，试样经清洗、吹干，以备检测。同时，取一个未腐蚀的涂层作为空白试样。

用 X 射线多晶衍射仪 (XRD, RIGAKU D/MAX2550 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。

2 结果和讨论

2.1 粉末的微观结构与发光性能

经高温固相法合成的 YAG:Ce 粉末形貌见图 1 所示。可见经过造粒后，粉末的颗粒尺寸大多在 40~60 μm 之间，呈明显球状，可提高粉末的流动性，易于喷涂制备涂层。粉末的相成分 (图 2) 以 YAG (Al₅Y₃O₁₂) 相为主，同时含少量的 YAP (YAlO₃) 相。

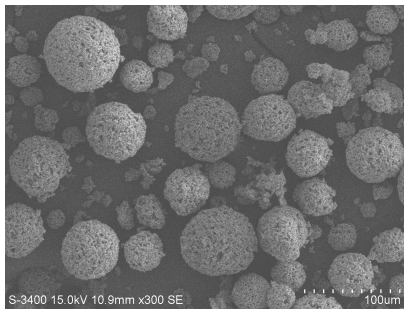


图 1 YAG:Ce 粉末的形貌
Fig.1 Morphology of YAG:Ce powders

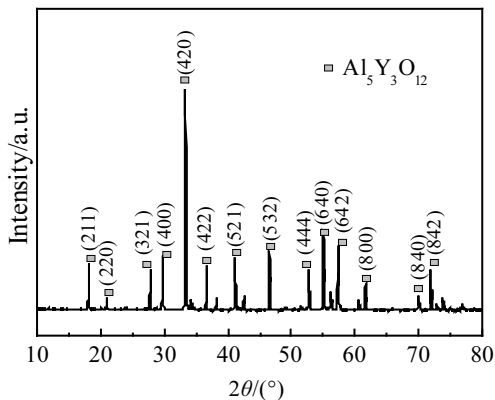


图 2 YAG:Ce 粉末的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of YAG:Ce powder

图 3 是 YAG:Ce 粉末的激发光谱和发射光谱。由图 3a 可见，YAG 粉末的激发光谱为名义双峰结构。在近紫外区域 342 nm 处有 1 个激发峰，在可见光区域有 1 个宽带激发峰。在 YAG 晶体中，Ce³⁺ 的基态由于自旋偶合而劈裂为 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2} 双重态。在室温下，前者被电子占据，4f 能级被屏蔽在内层，受晶体场作用小，而 5d 电子的径向波函数位于 5s²5p⁶ 壳层外，故 5d 态会受到晶体场的强烈影响。当 Ce³⁺ (r_{Ce3+}=11.43 nm) 在 YAG 晶体中取代 Y³⁺ (r_{Y3+}=10.19 nm) 的格位时，由于中心离子与配位离子的距离小，从而导致晶体场分裂加剧，故 Ce³⁺ 在 YAG 晶体场会获得更大的 5d 能带差^[13]。在激发光谱中，最低的 5d 能带为 491 和 342 nm，前者对应 4f¹2F_{5/2}Γ_{8u}→5d¹E_gΓ_{8g} 的能级跃迁，后者对应 2F_{5/2}Γ_{7u}→5d¹E_gΓ_{7g} 的能级跃迁。在 466 nm 处的宽带激发峰对应 4f¹2F_{5/2}Γ_{7u}→5d¹E_gΓ_{8g} 的能级跃迁。在 440~480 nm 之间的激发峰呈现多个尖峰的结构，除 466 nm 之外的其他峰不是由于能级跃迁所致，而是由于测试仪器所致，对分析不产生其他影响^[13]。图 3b 是在波长 466 nm 蓝光激发下 YAG:Ce 粉末的发射光谱。受激发后，电子从 4f 基态跃迁到 5d 激发态，之后大部分电子由 5d 激发态跃迁到 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2} 能级，这 2 个跃迁复合形成宽的发射带。

2.2 涂层的微观结构和发光性能

2.2.1 涂层的微观结构

当稀土离子取代了 YAG 晶胞结构中位于十二面

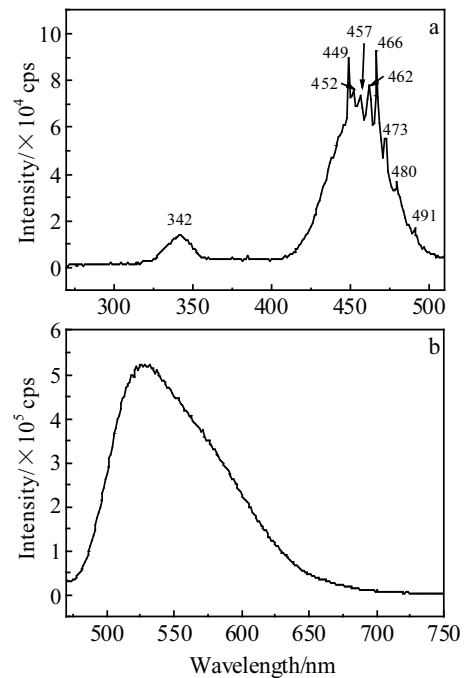


图 3 YAG:Ce 粉末的激发光谱和发射光谱
Fig.3 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of YAG:Ce powders

体体心的钇离子后，掺杂离子与钇离子半径差值的大小决定了后续材料中的缺陷多少以及相应的发光强度的差异。同时由于铈离子(0.1283 nm)与钇离子(0.1159 nm)的半径差值相对较大^[14]，因此铈离子掺杂的 YAG 材料中的缺陷相对于其他掺杂离子要多，故而易于在腐蚀环境中发生反应。

涂层在 1.5 mol/L 的硝酸溶液中腐蚀不同的时间，随着在酸溶液中腐蚀时间增加，涂层中的孔隙逐渐增大(图 4)。从微观结构可见，腐蚀主要发生在涂层中的扁平粒子的层间。一方面，涂层在沉积过程中，由于熔融粒子在撞击到基体或已沉积的涂层表面时，待沉积表面的温度低于熔融粒子的温度，故而与待沉积表面接触的表层易于形成非晶相^[15]。非晶相在腐蚀过程中，易于同腐蚀液发生反应^[16]。此外，在涂层的层间，由于熔融粒子的冲击与扁平速度快，同时受外部进入气体、未熔化粒子等影响，造成涂层层间存在未结合间隙。在陶瓷涂层内部还存在垂直裂纹，与涂层层间的未结合间隙共同组成了涂层的孔隙，作为腐蚀溶液进入涂层内部的通道。非晶相和涂层孔隙的共同作用，造成涂层不断发生腐蚀，涂层的孔隙率随之增加。

喷涂态涂层的相成分以 YAG 和 YAP 为主，间有少量的 Y_2O_3 。YAG 和 YAP 的 XRD 峰的位置非常接近，故未在图 5 中一一标出。经过硝酸腐蚀后涂层的峰强度和主峰(420)位置均发生变化(图 5)。在腐蚀时间为 0, 5, 10, 15, 20 和 25 h，涂层的峰强度分别为 6120、6110, 6600, 7200, 7500 和 7500。可见

随腐蚀时间增加，涂层的峰强度逐渐增加，最后趋于稳定，这可能与涂层中非晶相的不断溶解相关。而主峰位置随着腐蚀时间由 0 增加到 25 h，分别为 33.20° , 33.41° , 33.29° , 33.29° , 33.28° 和 33.23° 。主峰位置呈现先向大角度方向偏移，后维持不变，之后又向小角度方向偏移的趋势。主峰位置的变化与涂层中的相成分、掺杂相的介入相关。在腐蚀过程中，涂层中的相成分虽然都是以 YAG 和 YAP 为主，但相成分的比例可能发生变化，从而造成涂层 XRD 图谱中的主峰位置的变化。

2.2.2 涂层的发光性能

等离子喷涂 YAG:Ce 涂层在硝酸溶液中腐蚀不同的时间后，涂层的发光强度如图 6 所示。可见随腐蚀时间的增加，在硝酸溶液中，发光强度呈现先增加后降低，之后再增大的趋势。在腐蚀溶液中，涂层的发光强度呈现波动的态势。

YAG:Ce 属于分立发光中心的发光材料。发光源于 Ce^{3+} 离子的 4f 能级与 5d 能级之间的跃迁。分立的 Ce^{3+} 离子发光中心的能级受到周围晶体场的影响，能级在晶体场作用下可能发生分裂现象。根据涂层在酸溶液中的微观结构可见，涂层的孔隙率随腐蚀时间增加而不断增大。由于孔隙的增多，造成 Ce^{3+} 离子的表面悬空键增加，从而可能导致荧光淬灭现象。故而随涂层孔隙率的增加，涂层的发光性能呈现降低趋势。

再者，涂层 XRD 主峰的位置随腐蚀时间增加呈现先增加，后维持不变，之后又增大的趋势。在腐蚀过程中，涂层内部产生孔隙，拉应力得到释放，造成

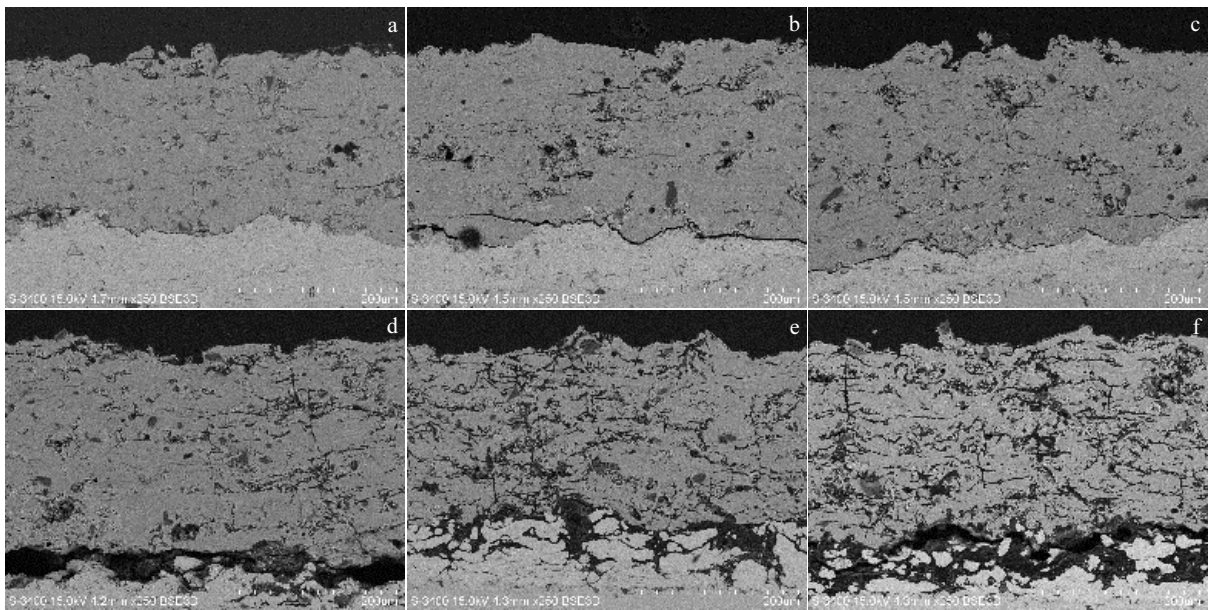


图 4 YAG:Ce 涂层的喷涂态及在硝酸中腐蚀 5, 10, 15, 20 和 25 h 后的截面微观结构

Fig.4 Typical microstructures of as-sprayed YAG:Ce coatings (a) and after immersion in nitric acid solution for 5 h (b), 10 h (c), 15 h (d), 20 h (e) and 25 h (f)

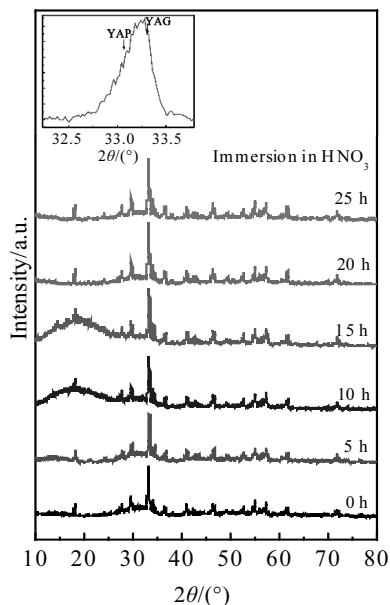


图 5 在硝酸中腐蚀不同时间后, YAG:Ce 涂层的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of YAG:Ce coatings after immersion in nitric acid solution for different durations

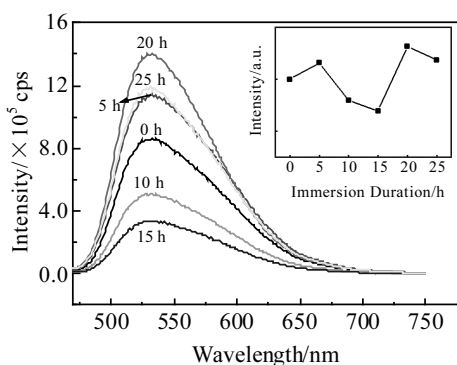


图 6 在硝酸中的腐蚀时间对 YAG:Ce 涂层发光性能的影响
Fig.6 Effect of immersion duration in nitric acid solution on the luminescent intensity of the YAG:Ce coatings

晶格的晶面间距减小, 衍射峰向大角度方向偏移。同时, 由于用较大离子半径的 Ce^{3+} 取代较小离子半径的 Y^{3+} , 会对晶场产生影响, 从而造成晶场扩张, 因此衍射峰将向小角度方向移动。此外, 涂层的相成分主要为 YAG 和 YAP, 但相成分的比例有所不同。YAG 的主峰在 33.317° , 而 YAP 的主峰在 33.064° 。YAG 含量多, 主峰将向大角度方向偏移。因此随腐蚀时间增加, 涂层衍射峰呈现上面所述的变化规律。而 YAP 相的出现会造成涂层的发光强度降低。

在腐蚀时间为 0~15 h 之间, 相对于衍射峰强度变化和孔隙率变化, 衍射峰的偏移对发光强度起到显式影响; 随腐蚀时间增加到 20~25 h, 前两者的影响更为

重要。涂层在酸溶液中处理不同的时间, 其发光强度受到涂层孔隙率、衍射峰强度和衍射峰偏移等多种因素影响, 从而显现出波动性的变化过程。采用 YAG:Ce 涂层来监测腐蚀状态时也要相应的考虑涂层结构等多种因素的影响。

3 结 论

1) 高温固相法形成的 YAG:Ce 粉末主要为 YAG 相, 等离子喷涂后的涂层则以 YAG 和 YAP 相为主。

2) 经过硝酸腐蚀不同的时间后, 涂层的孔隙率增加, 衍射峰的强度呈增大的趋势, 而衍射峰的主峰位置则呈现先向大角度方向偏移, 后维持不变, 之后又向小角度方向偏移的趋势。

3) 在腐蚀时间由 0 h 增加到 25 h 的过程中, 涂层的发光强度呈现先增加后降低, 之后再增大的变化过程。可见涂层的发光强度受到涂层孔隙率、衍射峰强度和衍射峰偏移等多种因素的综合影响。

参考文献 References

[1] Alvisi P P, Lins V F C. *Engineering Failure Analysis*[J], 2011, 18(5): 1403

[2] Foudazi A, Ghasr M T, Donnell K M. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*[J], 2015, 64(9): 2583

[3] Buck J, Underhill P R, Mokros S G. *IEEE Sensors Journal*[J], 2015, 15(8): 4305

[4] Farhidzadeh A, Salamone S. *Ultrasonics*[J], 2015, 57: 198

[5] Puls R W, Blowes D W, Gillham R W. *Journal of Hazardous Materials*[J], 1999, 68(1-2): 109

[6] Lenartova I, Galland J, Tvrđy M. *Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques*[J], 1999, 96(2): 243

[7] Cao X L, Deng H D, Lan W. *Anti-Corrosion Methods and Materials*[J], 2013, 60(4): 199

[8] Muratorea C, Clarke D R, Jones J G et al. *Wear*[J], 2008, 265(5-6): 913

[9] Eldridge J I, Bencica T J. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(7): 3926

[10] Wang Weize(王卫泽), Hong Huoxing(洪火星), Wei Jingjing(韦静静) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 481

[11] Li Songmei, Zhang Hongrui, Liu Jianhua. *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*[J], 2006, 16(z1): 159

[12] Zhang K, Liu H Z, Wu Y T et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 453(1-2): 265

[13] Zhao Binyu(赵斌宇), Liang Xiaojuan(梁晓娟), Chen Zhaoping(陈兆平) et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*

- (高等学校化学学报)[J], 2014, 25(2): 230
- [14] Zeng Guiping(曾贵平), Cao Yuhui(曹余惠). *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 1999, 4: 354
- [15] Gross K A, Saber Samandari S S, Heemann K S. *Journal of Biomedical Materials Research B*[J], 2012, 93(1): 1
- [16] Wang W Z, Liang J C, Guo X P *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2012, 21(3): 496

Effect of Nitric Acid Corrosion on the Luminescent Intensity of Plasma Sprayed YAG: Ce Coatings

Zeng Peng, Wang Weize, Wang Hehui, Yu Jingye, Wu Liangmin

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

Abstract: To explore the application of fluorescence elements in the field of corrosion monitoring, Ce doped YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) powder and coatings were prepared. The effect of immersion duration in nitric acid on the luminescent intensity was studied. The results show that the YAG:Ce powder is mainly composed of YAG phase. The plasma sprayed coatings are dominated by YAG and YAP ($YAlO_3$). The porosity and diffraction peak intensity of YAG:Ce coatings increase with the immersion duration in nitric acid. Meanwhile, the diffraction peak position moves for the coatings after they are immersed in the acid. The luminescent intensity of coatings increases firstly, then decreases, and finally increases with the increment of immersion duration. The luminescent intensity of coatings is influenced by the porosity, crystallinity and phase composition of coatings, etc.

Key words: YAG:Ce; luminescent intensity; nitric acid; corrosion; plasma spraying; coating

Corresponding author: Wang Hehui, 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: hhwang@ecust.edu.cn