

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/133575 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 35/50 (2006.01) **C04B 35/626** (2006.01)
C04B 35/495 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/070804

(22) 国际申请日: 2019 年 1 月 8 日 (08.01.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811647659.0 2018 年 12 月 29 日 (29.12.2018) CN

(71) 申请人: 昆明理工大学 (**KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国云南省昆明市一二一大街文昌路 68 号, Yunnan 650093 (CN)。

(72) 发明人: 冯晶 (**FENG, Jing**); 中国云南省昆明市一二一大街文昌路 68 号, Yunnan 650093 (CN)。
吴鹏 (**WU, Peng**); 中国云南省昆明市一二一大街文昌路 68 号, Yunnan 650093 (CN)。 葛振

华 (**GE, Zhenhua**); 中国云南省昆明市一二一大街文昌路 68 号, Yunnan 650093 (CN)。 宋鹏 (**SONG, Peng**); 中国云南省昆明市一二一大街文昌路 68 号, Yunnan 650093 (CN)。

(74) 代理人: 上海光华专利事务所 (普通合伙) (**J.Z.M.C. PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP)**); 中国上海市杨浦区国定路 335 号 5022 室余明伟, Shanghai 200433 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** ZIRCONIA/TITANIUM OXIDE/CERIUM OXIDE DOPED RARE EARTH TANTALUM/NIOBATE RETa/NbO₄ CERAMIC POWDER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO₄ 陶瓷粉体及其制备方法

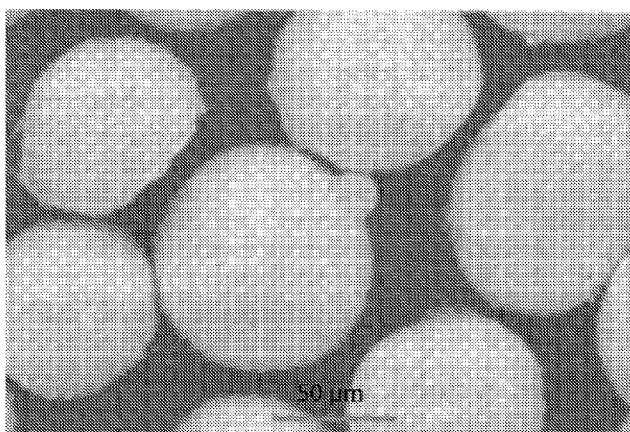


图 2

(57) **Abstract:** Zirconia/titanium oxide/cerium oxide doped rare earth tantalum/niobate RETa/NbO₄ ceramic powder and preparation method therefor. The Zirconia/titanium oxide/cerium oxide doped rare earth tantalum/niobate RETa/NbO₄ ceramic powder has a chemical general formula RE_{1-x}(Ta/Nb)_{1-x}(Zr/Ce/Ti)_{2x}O₄, 0<x<1, a crystal structure of the ceramic powder is an orthorhombic phase, a lattice space group is C222₁, the particle size is 10-70 μm, and the ceramic powder is spherical. During preparation, a raw material is ball-milled, reacts by adopting a high-temperature solid phase method, and then mixes with a solvent and an organic adhesive to obtain slurry C; centrifugal atomization is performed to obtain dry granules, and then the dry granules are sintered to obtain the Zirconia/titanium oxide/cerium oxide doped rare earth tantalum/niobate RETa/NbO₄ ceramic powder which satisfies the requirements of an APS technology for ceramic powder.



WO 2020/133575 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体及其制备方法。氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体, 其化学通式为 $\text{RE}_{1-x}(\text{Ta/Nb})_{1-x}(\text{Zr/Ce/Ti})_{2x}\text{O}_4$, $0 < x < 1$, 该陶瓷粉体晶体结构为正交相, 晶格空间群为 C222_1 , 粒径为 $10\text{-}70\mu\text{m}$, 该陶瓷粉体呈球形。制备时, 通过对原料进行球磨, 再采用高温固相法反应后, 与溶剂、有机粘接剂混合得到浆料C, 并进行离心雾化后得到干燥的粒料, 再烧结, 得到一种满足APS技术对陶瓷粉体的要求的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体。

氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体及其制备方法

技术领域

本发明属于陶瓷粉体制备领域，具体涉及一种氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体及其制备方法。

背景技术

热障涂层材料主要应用于航空发动机工业，具有低热导率、高热膨胀系数、抗烧结、高温稳定性良好等优点，主要起到隔热、防氧化、有效抵抗粒子冲击从而保护航空发动机高温区域零部件基底的作用。

YSZ（氧化钇稳定氧化锆）是当前研究以及应用最为广泛的热障涂层，但由于在 1200°C 以上时，YSZ 会发生相变而导致涂层失效，促使研究人员去寻找能够替代 YSZ 的热障涂层，2007 年哈佛大学 Clarke 教授课题组同加州大学圣巴巴拉分校的 Levi 教授等提出了钽酸钇 (YTbO_4) 铁弹体有望作为新型热障涂层材料，但关于稀土钽酸盐的研究主要集中在其晶体结构和发光性能等方面的理论计算；2016 年 Wang 等人通过固相反应法制得了致密的稀土钽酸盐块体材料，得出了热导率远小于 YSZ 材料的结论，另外还有研究表明，在 114 相 RETa/NbO_4 的化合物中掺杂四价离子能够进一步降低基底材料的热导率、提升基底材料的热膨胀系数等，研究人员的大量研究与实验结论为稀土钽酸盐在热障涂层上的应用提供了理论的基础。

大气等离子喷涂（APS）以及电子束物理气象沉积（EBPVD）技术是目前工业上制备热障涂层材料所通用的制备技术，EBPVD 多用于制备柱状晶形貌的热障涂层，而 APS 技术多用于制备片层状结构的热障涂层，且涂层紧密，气孔率少。但 APS 技术对粉体具有诸多要求，包括粉体需要具有一定的密度，有机粘接剂要适量，粉体的形状，以及具有一定的粒径分布等，而对于粒径分布通常要在 $10\sim 200\mu\text{m}$ 范围内，而粉体的形状要呈球形或近球形。而目前还没有一种工艺能够制备得到满足 APS 工艺的掺杂稀土钽酸盐陶瓷粉体。

发明内容

本发明意在提供一种氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体及其制备方法，以满足 APS 技术对陶瓷粉体的要求，并且在将氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土

钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体喷涂在合金基体上后，能够起到降低热传导的作用。

为实现上述目的，本发明提供如下基础技术方案，氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体，该陶瓷粉体的化学通式为 $\text{RE}_{1-x}(\text{Ta/Nb})_{1-x}(\text{Zr/Ce/Ti})_{2x}\text{O}_4$ ， $0 < x < 1$ ，该陶瓷粉体晶体结构为正交相，晶格空间群为 $\text{C}222_1$ ，粒径为 $10\text{-}70\mu\text{m}$ ，该陶瓷粉体呈球形。

本技术方案的有益效果：

1、本基础方案中氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的粒径为 $10\text{-}70\mu\text{m}$ ，一方面，这样的粒径分布满足 APS 喷涂技术的粉体要求，不会因粉体粒径太大将喷枪的喷嘴堵塞住，从而导致喷涂失败的问题；另一方面，也不会因粉体的粒径太小，使得粉体质量太小，导致粉末在喷枪的等离子火线的外表面，而未进入其心部，这样粉末在长时间加热作用下直接挥发掉，而导致喷涂失败。

2、本基础方案中氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体呈球形，这样粉体表面较为光滑，这就使得粉体的流动性较好，这样既满足了 APS 喷涂技术的要求，同时还得到了高质量的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐涂层。

3、本基础方案中在 RETa/NbO_4 的化合物中掺杂四价离子（ Zr^{4+} 或 Ce^{4+} 或 Ti^{4+} ）能够进一步降低基底的热导率、提升基底的热膨胀系数。

进一步，RE 为 Sc、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb、Lu 中的一种或几种的混合。

有益效果：发明人通过实验的验证，采用这几种或几种的混合的稀土元素，得到的稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体粒径较为均匀。

本发明还提供另一基础方案，氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤（1）：

称取 $\text{RE}:(\text{Ta/Nb}):(\text{Zr/Ce/Ti})$ 的摩尔比为 $(1-x):(1-x):2x$ ，的 RE_2O_3 粉末、 Ta_2O_5 粉末/ Nb_2O_5 粉末、掺杂物（ ZrO_2 粉末/ CeO_2 粉末/ TiO_2 粉末）加入溶剂中，形成混合溶液，采用球磨机对混合溶液进行球磨，球磨的时间不小于 10h ，球磨机的转速不小于 300r/min ，经干燥后得到干燥的粉末 A；

步骤（2）：

将步骤（1）得到的粉末 A 进行高温固相反应，反应温度为 1500-1800℃，反应时间为 6-20h，得到成分为 $RE_{1-x}(Ta/Nb)_{1-x}(Zr/Ce/Ti)_{2x}O_4$ 的粉末 B；

步骤（3）：

将步骤（2）得到的粉末 B 与溶剂、有机粘接剂混合得到浆料 C，所述浆料 C 中粉末 B 的质量百分比为 10%~40%，有机粘接剂的质量百分比为 0.1%~3%，其余为溶剂，在 400-800℃ 的温度下对浆料 C 进行离心雾化实现干燥，离心速度为 8000-9000 r/min，得到干燥的料粒 D；

步骤（4）：

将步骤（3）得到的料粒 D 在温度 800-1300℃ 下烧结，烧结时间为 7-9h，制得氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 $RETa/NbO_4$ 陶瓷粉体。

本技术方案的有益效果为：

1、采用步骤（1）~步骤（4）的工艺制备得到的了粒径为 10~70 μm 的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐（ $RETaO_4/RENbO_4$ ）陶瓷粉体，以满足 APS 喷涂技术的要求，同时实现了对稀土钽/铌酸盐（ RE_3TaO_4/RE_3NbO_4 ）陶瓷粉体作为热障涂层的使用。

2、采用步骤（1）和步骤（2）得到目标相 $RE_{1-x}(Ta/Nb)_{1-x}(Zr/Ce/Ti)_{2x}O_4$ 陶瓷粉末。

3、步骤（3）采用离心雾化的方式对制得的浆料 C 进行干燥，其中有机粘接剂是为了将目标相 $RE_{1-x}(Ta/Nb)_{1-x}(Zr/Ce/Ti)_{2x}O_4$ 陶瓷粉末中细小的粉末颗粒团聚在一起，而离心雾化干燥的原理为：浆料 C 进入高速旋转的喷雾盘，被喷成极小的雾化液滴，使浆料 C 表面积大大增加，与热空气接触，水分迅速蒸发，能在极短的时间内干燥，进而得到近球形的粉末。

4、步骤（4）的烧结是为了将步骤（3）得到的料粒 D 形成一定的结合强度，具有一定的密度，进而形成球状的形貌。

进一步，所述步骤（1）中的干燥采用旋转蒸发仪进行干燥，干燥温度为 40-60℃，旋转蒸发时间 2-4h。

有益效果：采用旋转蒸发仪进行干燥，干燥的时间较短，且粉体在旋转过程中可以得到较为充分的干燥。

进一步，所述步骤（1）得到的粉末 A、步骤（2）得到的粉末 B 和步骤（4）得到的稀土钽/铌酸盐 $RETa/NbO_4$ 陶瓷粉体均采用 200-500 目的筛子过筛。

有益效果：将各步骤得到的粉体过筛，避免出现颗粒较大的粉末，以烧结步骤为例，由

于烧结过程中，可能会产生块体，因此过筛可以将这些块体清除掉。

进一步，所述步骤（3）中离心雾化的温度为 600℃，离心速度为 8500 r/min。

有益效果：发明人通过实验的验证得出，该参数下得到粉体的粒径较为均匀，且均呈球状的形貌。

进一步，所述步骤（1）中的 RE_2O_3 粉末、 Ta_2O_5 粉末/ Nb_2O_5 粉末在称量之前进行预干燥，预干燥温度为 400-700℃，干燥时间为 5-8h。

有益效果：预干燥能降低前驱粉体中的含水量，从而降低水分对准确称量的影响。

进一步，所述步骤（1）中 RE_2O_3 粉末、 Ta_2O_5 粉末/ Nb_2O_5 粉末的纯度不低于 99.9%。

有益效果：采用纯度较高的前驱粉体，降低引入的杂质元素，降低杂质对粉体制备的不良影响。

进一步，所述步骤（3）中浆料 C 中粉末 B 的质量百分比为 25%，有机粘接剂的质量百分比为 2%。

有益效果：发明人通过实验的验证得出，该参数下能实现目标相 RETa/NbO_4 粉末中细小的粉末颗粒团聚的效果佳。

进一步，所述步骤（4）中的烧结温度为 1200℃，烧结时间为 8h。

有益效果：发明人通过实验的验证得出，该参数下能料粒 D 结合强度大，密度大，并形成球状的形貌。

附图说明

图 1 为本发明实施例 5 制得的氧化锆掺杂稀土钽酸盐 ($\text{Sc}_{0.8}\text{Ta}_{0.8}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_4$) 的 XRD 图；

图 2 为本发明实施例 5 制得的氧化锆掺杂稀土钽酸盐 ($\text{Sc}_{0.8}\text{Ta}_{0.8}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_4$) 的 SEM 图。

具体实施方式

下面通过具体实施方式进一步详细说明：

氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体，该陶瓷粉体的化学通式为 $\text{RE}_{1-x}(\text{Ta}/\text{Nb})_{1-x}(\text{Zr}/\text{Ce}/\text{Ti})_{2x}\text{O}_4$ ， $0 < x < 1$ ，RE 为 Sc、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb、Lu 中的一种或几种的混合，该陶瓷粉体晶体结构为正交相，晶格空间群为 $\text{C}222_1$ ，粒径为 10-70 μm ，该陶瓷粉体呈球形。

申请人对在研究过程中，对本发明氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4

陶瓷粉体及其制备方法进行了大量的实验，现以其中 12 组实验进行说明。氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体及其制备方法的实施例 1-12 的各参数如表 1、表 2 所示：（表 1 为实施例 1-6 的具体参数、表 2 为实施例 7-12 的具体参数）

表 1

实施例		1	2	3	4	5	6
x		0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4
掺杂物 (g)	ZrO_2	5.58			8.92		
	CeO_2		5.84			20.77	
	TiO_2			2.71			7.23
稀土氧化物 (g)	Sc_2O_3	6.24					
	Y_2O_3		10.59				
	La_2O_3			11.50			11.50
	Nd_2O_3				9.63		
	Sm_2O_3					15.79	
	Eu_2O_3			11.50			11.50
	Gd_2O_3						
	Dy_2O_3				9.63		
	Er_2O_3						
	Yb_2O_3						
	Lu_2O_3		10.59				
五氧化二钽 (g)		20	12	12	10	14	10
五氧化二铌 (g)							
预干燥	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	600	500	400	650	550	700
	时间 (h)	8	6	7	7	6	8
球磨	时间 (h)	10	10	10	10	11	11
	转速 (r/min)	300	350	380	350	400	300

旋转蒸发	温度 (°C)		60	40	50	50	40	60
	时间 (h)		2	2	3	4	3	3
过筛	筛目		300	200	200	300	300	300
高温固相反应	反应温度 (°C)		1700	1500	1600	1550	1650	1750
	反应时间 (h)		10	6	15	18	20	20
浆料 C (质量百分比)	粉末 B		10%	10%	20%	20%	20%	20%
	有机粘接剂	聚乙烯醇	0.1%	0.1%	1%			
		阿拉伯树胶				1.5%	1.5%	1.5%
	溶剂	去离子水				78.5%	78.5%	78.5%
		乙醇	89.9%	89.9%	79%			
离心雾化干燥	温度 (°C)		600	400	500	550	650	700
	转速 (r/min)		8500	8000	9000	8500	8000	9000
烧结	温度 (°C)		1200	800	900	1000	1100	1150
	时间 (h)		8	7	8	9	7	9

表 2

实施例		7	8	9	10	11	12
x		0.6	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8
掺杂物 (g)	ZrO ₂	16.69			25.96		
	CeO ₂		38.85			20.72	
	TiO ₂			9.01			14.42
稀土氧化物 (g)	Sc ₂ O ₃						
	Y ₂ O ₃					5.05	
	La ₂ O ₃						
	Nd ₂ O ₃				9.62		
	Sm ₂ O ₃						
	Eu ₂ O ₃						

		Gd ₂ O ₃	8.58					
		Dy ₂ O ₃		14.03				8.66
		Er ₂ O ₃			7.34		5.05	
		Yb ₂ O ₃				9.62		8.66
		Lu ₂ O ₃	8.58		7.34		5.05	
五氧化二钽（g）								
五氧化二铌（g）			3.5	4	3	1.5	1	1.1
预干燥	温度（℃）		450	500	600	700	500	550
	时间（h）		8	6	6	8	8	8
球磨	时间（h）		11	11	12	12	12	12
	转速（r/min）		350	300	400	450	400	350
旋转蒸发	温度（℃）		50	40	60	50	40	60
	时间（h）		3	4	2	4	2	4
过筛	筛目		400	400	400	500	500	500
高温固相反应	反应温度（℃）		1800	1750	1600	1650	1700	1800
	反应时间（h）		6	15	6	15	20	10
浆料 C（质量百分比）	粉末 B		30%	30%	30%	40%	40%	40%
	有机粘接剂	聚乙烯醇	2%	2%	2.5%			
		阿拉伯树胶				2.5%	3%	3%
	溶剂	去离子水				57.5%	57%	57%
		乙醇	68%	68%	67.5%			
离心雾化干燥	温度（℃）		750	700	800	600	500	800
	转速（r/min）		8500	8000	8000	8500	8000	9000
烧结	温度（℃）		1200	1050	1000	1100	900	1300
	时间（h）		9	8	8	7	8	9

现以实施例 1 为例，对本发明氧化锆/氧化钽/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的制备方法，进行说明。

氧化锆 (ZrO_2) 掺杂稀土碳酸盐 (RETaO_4) 陶瓷粉体 ($\text{Sc}_{0.8}\text{Ta}_{0.8}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_4$) 的制备方法，包括以下几个步骤：

步骤 (1)：

将氧化锆 (ZrO_2) 粉末、稀土氧化物粉末 Sc_2O_3 、五氧化二钽 (Ta_2O_5) 粉末进行预干燥，预干燥的温度为 600°C ，预干燥的时间为 8h；并称取 5.58g 氧化锆 (ZrO_2) 粉末、6.24g 稀土氧化物粉末 Sc_2O_3 、20g 氧化二钽 (Ta_2O_5) 粉末加入到乙醇溶剂中，得到混合溶液，使得混合溶液中 $\text{Sc}:\text{Ta}:\text{Zr}$ 的摩尔比为 2:2:1；再采用球磨机对混合溶液进行球磨 10h，球磨机的转速为 300r/min。

将球磨后得到的浆料采用旋转蒸发仪（型号：N-1200B）进行干燥，干燥温度为 60°C ，干燥的时间为 2h，将干燥后的粉末采用 300 目的筛子过筛，得到粉末 A。

步骤 (2)：

将步骤 (1) 中得到的粉末 A 采用高温固相反应法制得成分为 ZrO_2 掺杂 ScTaO_4 的粉末 B，反应温度为 1700°C ，反应时间为 10h；并采用 300 目的筛子对粉末 B 进行过筛。

步骤 (3)：

将步骤 (2) 中过筛后的粉末 B 与去离子水溶剂、有机粘接剂混合得到浆料 C，其中浆料 C 中粉末 B 的质量百分比为 25%，有机粘接剂的质量百分比为 2%，其余为溶剂，有机粘接剂采用聚乙烯醇或者阿拉伯树胶，本实施例使用聚乙烯醇；再利用离心雾化法对浆料 C 进行干燥，干燥时的温度为 600°C ，离心速度为 8500r/min，得到干燥的料粒 D。

步骤 (4)：

将步骤 (3) 得到的料粒 D 在 1200°C 的温度下烧结 8h，再采用 300 目的筛子对烧结后的料粒 D 过筛，得到粒径为 10~70nm 并且形貌呈球形的氧化锆 (ZrO_2) 掺杂 ScTaO_4 陶瓷粉体 ($\text{Sc}_{0.8}\text{Ta}_{0.8}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_4$)。

实施例 2-6 与实施例 1 的不同之处仅在于参数不同，以及最后形成的陶瓷粉体不同。

对实施例 1-12 进行 XRD 表征、SEM 表征，现以实施例 1 为例，对得到的氧化锆掺杂稀土钽酸盐陶瓷粉体 ($\text{Sc}_{0.8}\text{Ta}_{0.8}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_4$) 材料的表征进行说明：

1 XRD 表征:

X 射线衍射图谱如图 1 所示, 由图 1 可知, 实施例 1 得到的氧化锆掺杂稀土钽酸盐陶瓷粉体 ($\text{Sc}_{0.8}\text{Ta}_{0.8}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_4$) 为正交相, 无杂相, 晶格空间群为 $\text{C}222_1$ 。而实施例 2-12 得到的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体均为正交相, 无杂相, 晶格空间群均为 $\text{C}222_1$ 。

2 SEM 表征:

实施例 1 制备的氧化锆掺杂稀土钽酸盐陶瓷粉体 ($\text{Sc}_{0.8}\text{Ta}_{0.8}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_4$) 的 SEM 图谱如图 2 所示, 从图 2 可知粉体的粒径范围为 $10\text{-}70\mu\text{m}$, 且呈球形的形貌。而实施例 2-12 得到的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体粒径范围均为 $10\text{-}70\mu\text{m}$, 且均呈球形的形貌。

列举对比例 3 组与实施例 1-12 得到的陶瓷粉体进行对比:

对比例 1: 与实施例 1 的区别在于, 未采用离心雾化的方式进行干燥, 干燥的温度为 800°C , 干燥时间为 1.5h , 最后得到的粉体粒径为 $180\mu\text{m}\text{-}220\mu\text{m}$, 且粉体呈不规则的形貌。

对比例 2: 与实施例 1 的区别在于, 球磨的时间为 7h , 最后得到的粉体平均粒径大于 $200\mu\text{m}$ 。

对比例 3: 与实施例 1 的区别在于, 烧结后未进行过筛处理, 最后得到的粉体中含有粒径大于 $220\mu\text{m}$ 的块体。

综上, 本实施例 1-12 制备的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体, 粒径为 $10\text{-}70\mu\text{m}$ 内, 且呈球状的形貌, 符合 APS 喷涂技术对粉体的要求, 而对比例 1-3 均未得到符合 APS 喷涂技术的陶瓷粉体。

对于本领域的技术人员来说, 在不脱离本发明技术方案构思的前提下, 还可以作出若干变形和改进, 这些也应该视为本发明的保护范围, 这些都不会影响本专利实施的效果和专利的实用性。

权 利 要 求 书

1. 氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体，其特征在于：该陶瓷粉体的化学通式为 $\text{RE}_{1-x}(\text{Ta/Nb})_{1-x}(\text{Zr/Ce/Ti})_{2x}\text{O}_4$ ， $0 < x < 1$ ，该陶瓷粉体晶体结构为正交相，晶格空间群为 $\text{C}222_1$ ，粒径为 $10\text{-}70\mu\text{m}$ ，该陶瓷粉体呈球形。

2. 根据权利要求 1 所述的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体，其特征在于：RE 为 Sc、Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb、Lu 中的一种或几种的混合。

3. 根据权利要求 2 所述的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤（1）：

称取 $\text{RE}:(\text{Ta/Nb}):(\text{Zr/Ce/Ti})$ 的摩尔比为 $(1-x):(1-x):2x$ ，的 RE_2O_3 粉末、 Ta_2O_5 粉末/ Nb_2O_5 粉末、掺杂物（ ZrO_2 粉末/ CeO_2 粉末/ TiO_2 粉末）加入溶剂中，形成混合溶液，采用球磨机对混合溶液进行球磨，球磨的时间不小于 10h ，球磨机的转速不小于 300r/min ，经干燥后得到干燥的粉末 A；

步骤（2）：

将步骤（1）得到的粉末 A 进行高温固相反应，反应温度为 $1500\text{-}1800^\circ\text{C}$ ，反应时间为 $6\text{-}20\text{h}$ ，得到成分为 $\text{RE}_{1-x}(\text{Ta/Nb})_{1-x}(\text{Zr/Ce/Ti})_{2x}\text{O}_4$ 的粉末 B；

步骤（3）：

将步骤（2）得到的粉末 B 与溶剂、有机粘接剂混合得到浆料 C，所述浆料 C 中粉末 B 的质量百分比为 $10\%\text{-}40\%$ ，有机粘接剂的质量百分比为 $0.1\%\text{-}3\%$ ，其余为溶剂，在 $400\text{-}800^\circ\text{C}$ 的温度下对浆料 C 进行离心雾化实现干燥，离心速度为 $8000\text{-}9000\text{ r/min}$ ，得到干燥的料粒 D；

步骤（4）：

将步骤（3）得到的料粒 D 在温度 $800\text{-}1300^\circ\text{C}$ 下烧结，烧结时间为 $7\text{-}9\text{h}$ ，制得氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体。

4. 根据权利要求 3 所述的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的制备方法，其特征在于：所述步骤（1）中的干燥采用旋转蒸发仪进行干燥，干燥温度为 $40\text{-}60^\circ\text{C}$ ，旋转蒸发时间 $2\text{-}4\text{h}$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (1) 得到的粉末 A、步骤 (2) 得到的粉末 B 和步骤 (4) 得到的稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体均采用 200-500 目的筛子过筛。

6. 根据权利要求 5 所述的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (3) 中离心雾化的温度为 600°C , 离心速度为 8500 r/min。

7. 根据权利要求 6 所述的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (1) 中的 RE_2O_3 粉末、 Ta_2O_5 粉末/ Nb_2O_5 粉末在称量之前进行预干燥, 预干燥温度为 $400-700^\circ\text{C}$, 干燥时间为 5-8h。

8. 根据权利要求 7 所述的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (1) 中 RE_2O_3 粉末、 Ta_2O_5 粉末/ Nb_2O_5 粉末的纯度不低于 99.9%。

9. 根据权利要求 8 所述的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (3) 中浆料 C 中粉末 B 的质量百分比为 25%, 有机粘接剂的质量百分比为 2%。

10. 根据权利要求 9 所述的氧化锆/氧化钛/氧化铈掺杂稀土钽/铌酸盐 RETa/NbO_4 陶瓷粉体的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 (4) 中的烧结温度为 1200°C , 烧结时间为 8h。

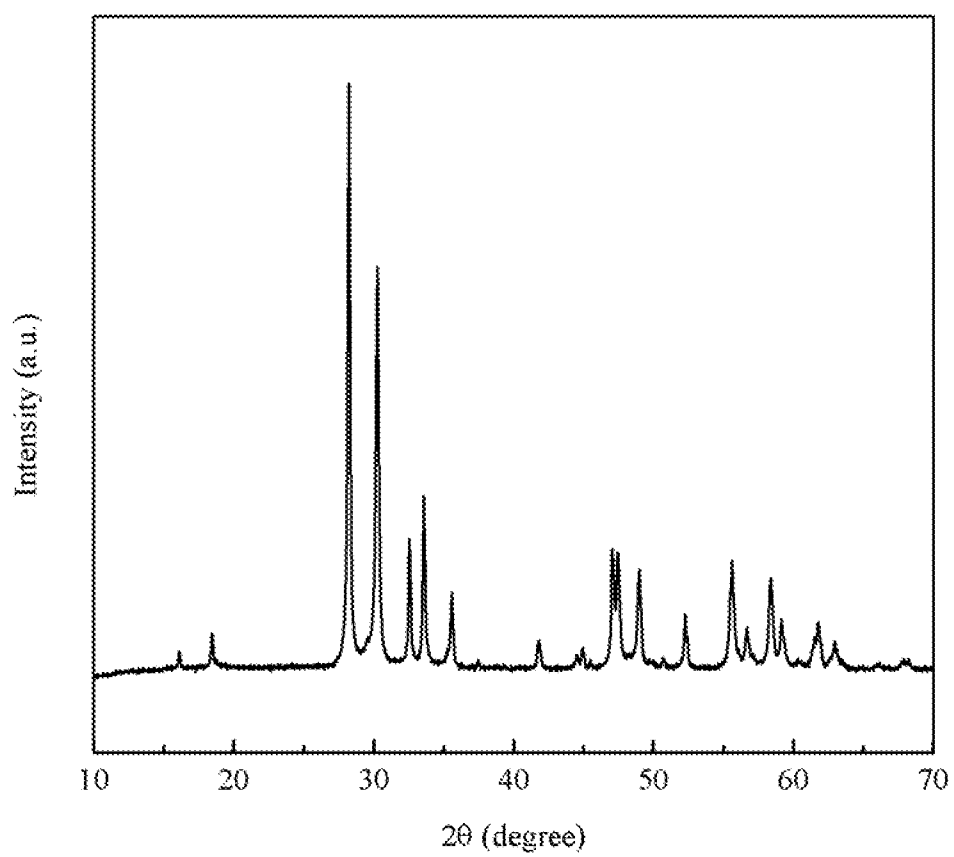


图 1

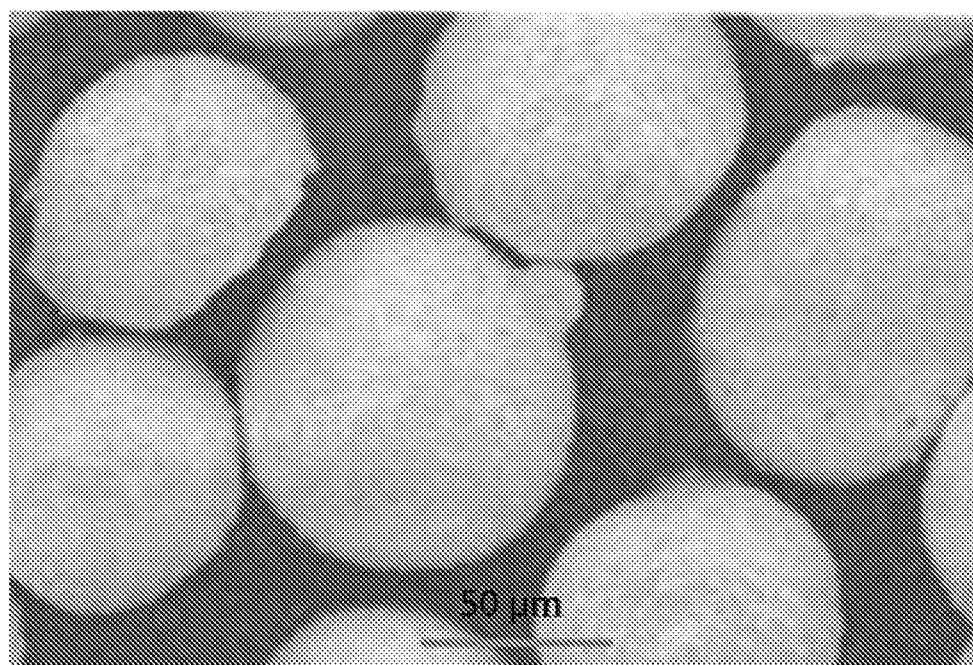


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/070804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/50(2006.01)i; C04B 35/495(2006.01)i; C04B 35/626(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, DWPI, ISI WEB OF SCIENCE, PATENTICS: 钽酸, 铌酸, 掺杂, 锆, 钛, 铈, 稀土, 球磨, 烧结, 煅烧, 焙烧, Ta, Nb, doping, doped, Zr, Ti, Ce, RE, mill, calcine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108911747 A (ZHAO, Juan) 30 November 2018 (2018-11-30) description, summary of the invention	1-10
Y	CN 105777118 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 20 July 2016 (2016-07-20) description, summary of the invention	1-10
Y	CN 106187185 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 07 December 2016 (2016-12-07) description, summary of the invention	1-10
Y	CN 106167406 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 30 November 2016 (2016-11-30) description, summary of the invention	1-10
A	US 5667723 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 16 September 1997 (1997-09-16) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 September 2019

Date of mailing of the international search report

26 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/070804

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108911747	A	30 November 2018	None			
CN	105777118	A	20 July 2016	None			
CN	106187185	A	07 December 2016	None			
CN	106167406	A	30 November 2016	None			
US	5667723	A	16 September 1997	FR	2721940	B1	29 August 1997
				EP	0690115	A1	03 January 1996
				CN	1119667	A	03 April 1996
				SG	80512	A1	22 May 2001
				JP	H0820773	A	23 January 1996
				FR	2721940	A1	05 January 1996
				KR	960004218	A	23 February 1996
				EP	0690115	B1	25 October 2000
				TW	302492	B	11 April 1997
				CA	2153206	A1	02 January 1996
				DE	69519201	D1	30 November 2000
				JP	3017050	B2	06 March 2000
				AT	197173	T	15 November 2000

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/070804

A. 主题的分类 C04B 35/50(2006.01)i; C04B 35/495(2006.01)i; C04B 35/626(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C04B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, DWPI, ISI WEB OF SCIENCE, PATENTICS: 钼酸, 铌酸, 掺杂, 锆, 钛, 铈, 稀土, 球磨, 烧结, 煅烧, 焙烧, Ta, Nb, doping, doped, Zr, Ti, Ce, RE, mill, calcine																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108911747 A (赵娟) 2018年 11月 30日 (2018 - 11 - 30) 说明书发明内容</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105777118 A (昆明理工大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 说明书发明内容</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106187185 A (昆明理工大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 说明书发明内容</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106167406 A (昆明理工大学) 2016年 11月 30日 (2016 - 11 - 30) 说明书发明内容</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5667723 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1997年 9月 16日 (1997 - 09 - 16) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 108911747 A (赵娟) 2018年 11月 30日 (2018 - 11 - 30) 说明书发明内容	1-10	Y	CN 105777118 A (昆明理工大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 说明书发明内容	1-10	Y	CN 106187185 A (昆明理工大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 说明书发明内容	1-10	Y	CN 106167406 A (昆明理工大学) 2016年 11月 30日 (2016 - 11 - 30) 说明书发明内容	1-10	A	US 5667723 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1997年 9月 16日 (1997 - 09 - 16) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 108911747 A (赵娟) 2018年 11月 30日 (2018 - 11 - 30) 说明书发明内容	1-10																		
Y	CN 105777118 A (昆明理工大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 说明书发明内容	1-10																		
Y	CN 106187185 A (昆明理工大学) 2016年 12月 7日 (2016 - 12 - 07) 说明书发明内容	1-10																		
Y	CN 106167406 A (昆明理工大学) 2016年 11月 30日 (2016 - 11 - 30) 说明书发明内容	1-10																		
A	US 5667723 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1997年 9月 16日 (1997 - 09 - 16) 全文	1-10																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2019年 9月 9日		国际检索报告邮寄日期 2019年 9月 26日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 张殊卓 电话号码 (86-10)53962708																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/070804

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108911747	A	2018年 11月 30日	无			
CN	105777118	A	2016年 7月 20日	无			
CN	106187185	A	2016年 12月 7日	无			
CN	106167406	A	2016年 11月 30日	无			
US	5667723	A	1997年 9月 16日	FR	2721940	B1	1997年 8月 29日
				EP	0690115	A1	1996年 1月 3日
				CN	1119667	A	1996年 4月 3日
				SG	80512	A1	2001年 5月 22日
				JP	H0820773	A	1996年 1月 23日
				FR	2721940	A1	1996年 1月 5日
				KR	960004218	A	1996年 2月 23日
				EP	0690115	B1	2000年 10月 25日
				TW	302492	B	1997年 4月 11日
				CA	2153206	A1	1996年 1月 2日
				DE	69519201	D1	2000年 11月 30日
				JP	3017050	B2	2000年 3月 6日
				AT	197173	T	2000年 11月 15日