

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 4/10

C23C 14/08 C23C 28/04

F01D 5/28



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115934.1

[43] 公开日 2004 年 11 月 17 日

[11] 公开号 CN 1546719A

[22] 申请日 2003.12.16

[21] 申请号 200310115934.1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 代 辉 李佳艳 曹学强 孟 健

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种新型热障涂层材料

[57] 摘要

本发明涉及一类用作高温热障涂层材料的陶瓷材料及其应用。陶瓷材料具有下述化学组成 $A_2(Zr_xCe_{(1-x)})_2O_7$, $0 < x < 0.9$, A 为 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb 中一种或两种以上的组合。该陶瓷材料具有高热膨胀系数, 在高温区 900 - 1400℃ 其热膨胀系数达到了 $12 - 15 \times 10^{-6} K^{-1}$, 优于目前普遍应用的热障涂层材料, 退火处理到 1400℃, 依然保持相稳定状态。此材料可以设计成为热障涂层材料, 适用温度区间室温至 1400℃。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、 一种热障涂层材料，化学组成为 $A_2(Zr_xCe_{(1-x)})_2O_7$, $0 \leq X \leq 0.9$, A 为 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb 中的一种或两种以上的组合。
- 2、 如权利要求 1 所述的热障涂层材料的应用，采用电子束物理气相沉积或等离子喷涂技术，其特征在于涂层使用温度区间为室温至 1400℃。
- 3、 如权利要求 2 所述的热障涂层材料的应用，其特征在于，金属基底为由镍基或钴基高温合金组成的部件。
- 4、 如权利要求 2 所述的热障涂层材料的应用，其特征在于，金属粘结层为 MCrAlY 合金，其中 M 为 Ni、Co 或 Fe 中的一种或两种以上的组合，Y 为 Y、La 或 Hf 中的一种。

一种新型热障涂层材料

技术领域

本发明属于高温热障涂层技术及相关涂层材料。

背景技术

随着航空、航天及民用技术的发展，涡轮发动机热端部件的使用温度要求愈来愈高，高温合金及单晶已达到了材料的极限状态。在这种情况下，从材料的角度考虑，另一种降低发动机叶片工作温度的可行技术——热障涂层技术得到了广泛的应用。

NASA 的对比研究表明， ZrO_2 的综合性能较为优越。在 1000°C 时， ZrO_2 的热膨胀系数为 $11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ，最接近基体合金的热膨胀系数，而导热系数仅为 $2.1-2.2 \text{Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$ 。但纯 ZrO_2 在通常使用温度范围内，会发生四方相 (t) 向单斜相 (m) 的马氏体相变，为了使涂层适应高温下的热循环工作环境并提高涂层的寿命，通常在 ZrO_2 中添加少量稳定剂来控制、减少这类相变的发生。美国专利 5,789,330 (Kondo, et al) 中报道了在 ZrO_2 中掺杂 0.1wt%-40wt% 各种相稳定剂如 Y_2O_3 , CaO , MgO , Sc_2O_3 , 稀土氧化物等后得到的热障涂层材料。材料烧结后体系中单斜相占 25—75%，涂层材料的长期使用最大表面耐热温度在 1200°C 左右，随着温度的进一步提高，涂层出现严重的结构不稳定。美国专利 6,231,991 中报道了一种具有烧绿石结构的材料，

特别是 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Lanthnum Zirconate) 作为热障涂层材料, 它独特的性质如较低的热导率, 在退火处理到 1400°C , 依然保持相稳定状态。但 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热膨胀系数较 YSZ 小, 同基体合金的热膨胀系数相差更大, 因高温热膨胀不匹配所导致的涂层内应力将更加严重, 涂层循环寿命短。

发明内容

本发明的目的是提供一种新型热障涂层材料。

本发明的另一目的是提供一种热障涂层材料的应用。

热障涂层的基本设计思想就是利用陶瓷的高耐热性、抗腐蚀性和低导热性, 实现对基体的保护。因此, 热障涂层陶瓷表面层材料的选择需要遵循一定的原则: 1、高熔点 2、室温和操作温度间无相变 3、低热传导率 4、化学反应惰性 5、较高的热膨胀率 6、良好的抗热冲击性能 7、较低的烧结率。

在绝缘体如陶瓷中, 材料的热传导系数通常取决于晶格震动。当材料中的原子被较重或较大的原子组成, 其热传导系数会相应降低。原子质量差别越大, 热传导系数降低越大。Ce 原子的原子质量和半径都远较 Zr 大, 所以, 当 Ce 取代 Zr 的时候, 材料的热传导系数会相应的降低。另外, CeO_2 为一种萤石结构氧化物, 且其热传导系数较 8YSZ 小, 而热膨胀系数却较 8YSZ 大。因此本发明预计当 $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中 Zr 为 Ce 取代后, A 为 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb 中一种或两种以上的组合, 所得到的新材料的热膨胀系数将增大, 而热传导系数为减小。

本发明陶瓷材料具有下述化学组成 $\text{A}_2(\text{Zr}_x\text{Ce}_{(1-x)})_2\text{O}_7$, $0 \leq x \leq 1$

0.9, A 为 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb 中一种或两种以上的组合。

热障涂层材料的应用如下：首先，获得金属基底，金属基底为涡轮发动机中由镍基或钴基高温合金组成的部件；然后在金属基底表面或某一部位沉积一层金属粘结层，金属粘结层为 MCrAlY 合金，其中 M 为 Ni、Co 或 Fe 中一种或两种以上组合，Y 为 Y、La 或 Hf 中一种；最后，在粘结层表面沉积陶瓷面层，陶瓷面层化学组成为 $A_2(Zr_xCe_{(1-x)})_2O_7$, $0 \leq x \leq 0.9$, A 为 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb 中一种或两种以上组合。

本发明中热障涂层材料具有高热膨胀系数，其热膨胀系数达到了 $10-15 \times 10^{-6} K^{-1}$ ，优于目前普遍应用的热障涂层材料，在 $1400^\circ C$ 下长期退火处理后依然保持相稳定状态。利用这些特性，此材料可以设计成为热障涂层材料，适用温度区间室温至 $1400^\circ C$ 。本发明中热障涂层材料可以通过如下途径沉积：等离子喷度、电子束物理气相沉积、HVOF、D-gun 技术等。

图 1 给出了 Ce 完全取代 $Nd_2Zr_2O_7$ 中 Zr 后得到的新材料 $Nd_2Ce_2O_7$ 的 XRD 谱图，图中显示 $Nd_2Ce_2O_7$ 具有扭曲的萤石结构，其中 1/8 的 O 位被空穴所占据。

图 2 给出了 $Nd_2Ce_2O_7$ 在室温至 $1400^\circ C$ 下的热膨胀系数，图中显示该陶瓷材料具有高的热膨胀系数，在高温区 $900-1400^\circ C$ 其热膨胀系数达到了 $12-15 \times 10^{-6} K^{-1}$ ，优于目前普遍应用的热障涂层材料。

图 3 给出 $Nd_2Ce_2O_7$ 在 $1400^\circ C$ 下长期退火处理后得到的 XRD 谱图，从图中可以看出各个样品经退火处理后依然保持一致的 XRD 谱图，这

表明长期退火处理中没有相变发生。

本发明所得热障涂层材料热膨胀系数较大，同发动机热端部件基体高温合金最为接近，从而以此材料所沉积所得涂层内部热应力很小，热循环寿命长；市场易得；涂层制备方法简单，设备易得。

具体实施方式

实施例 1：制备粉末样品 $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ($\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{CeO}_2$)，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。镍基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 $220\ \mu\text{m}$ 厚 NiCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 $300\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷面层，最终所得热障涂层系统如图 4 所示。

实施例 2：制备粉末样品 $\text{Nd}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。镍基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 $250\ \mu\text{m}$ 厚 CoCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 $250\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Nd}_{2z}(\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 3：制备粉末样品 $\text{Nd}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。钴基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 $250\ \mu\text{m}$ 厚 FeCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 $250\ \mu\text{m}$ 的 $\text{Nd}_{2z}(\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 4：制备粉末样品 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。镍基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技

术沉积一层大约 225 μm 厚 NiCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 300 μm 的 $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 5：制备粉末样品 $\text{Sm}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。镍基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 250 μm 厚 FeCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 300 μm 的 $\text{Sm}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 6：制备粉末样品 $\text{Sm}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。钴基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 250 μm 厚 CoCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 250 μm 的 $\text{Nd}_{2z}(\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 7：制备粉末样品 $\text{Eu}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。镍基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 220 μm 厚 NiCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 350 μm 的 $\text{Eu}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 8：制备粉末样品 $\text{Eu}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。镍基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 250 μm 厚 FeCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 300 μm 的 $\text{Eu}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 9：制备粉末样品 $\text{Eu}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾

干燥处理制成高流动性粉末。钴基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 250 μm 厚 CoCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 250 μm 的 $\text{Eu}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 10：制备粉末样品 $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。镍基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 220 μm 厚 NiCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 300 μm 的 $\text{Gd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 11：制备粉末样品 $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。镍基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 250 μm 厚 FeCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 300 μm 的 $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 12：制备粉末样品 $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。钴基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 250 μm 厚 CoCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 250 μm 的 $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 13：制备粉末样品 $\text{Tb}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。镍基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 220 μm 厚 NiCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 300 μm 的 $\text{Tb}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 陶瓷面层。

实施例 14：制备粉末样品 $Tb_2(Zr_{0.9}Ce_{0.1})_2O_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。镍基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 $250\ \mu m$ 厚 FeCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 $300\ \mu m$ 的 $Tb_2(Zr_{0.9}Ce_{0.1})_2O_7$ 陶瓷面层。

实施例 15：制备粉末样品 $Tb_2(Zr_{0.5}Ce_{0.5})_2O_7$ ，得到粉末样品经喷雾干燥处理制成高流动性粉末。钴基高温合金表面通过电子束物理气相沉积技术沉积一层大约 $200\ \mu m$ 厚 CoCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷度技术沉积一层厚约 $250\ \mu m$ 的 $Tb_2(Zr_{0.5}Ce_{0.5})_2O_7$ 陶瓷面层。

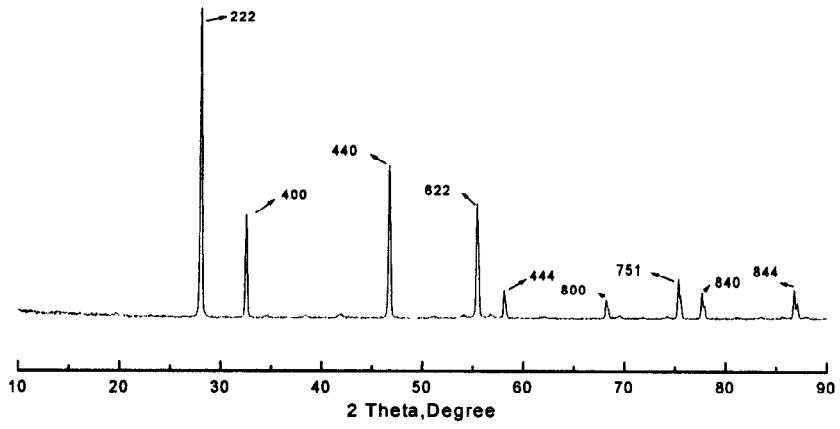


图 1

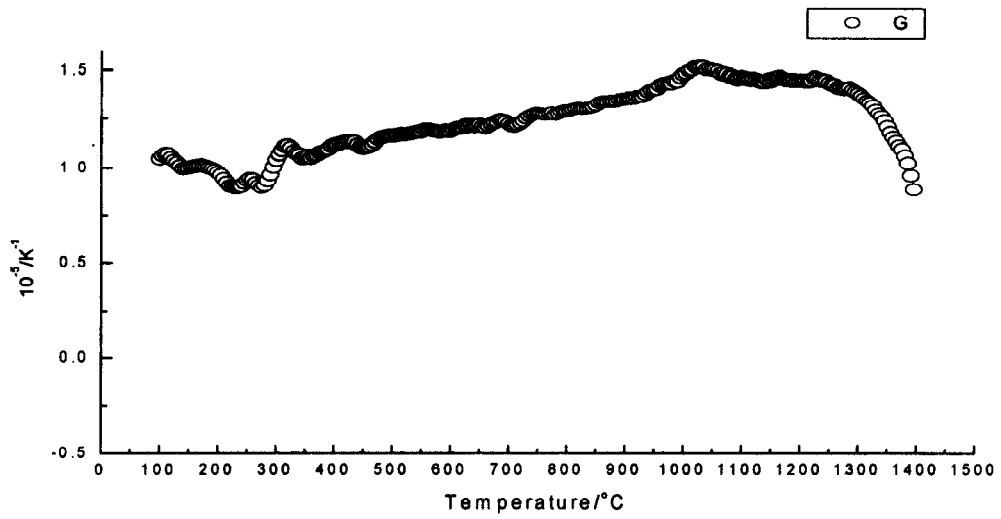


图 2

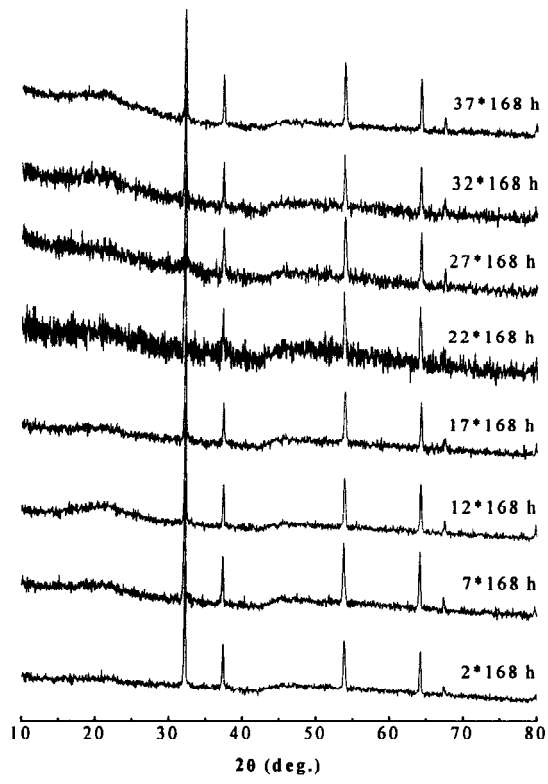


图 3

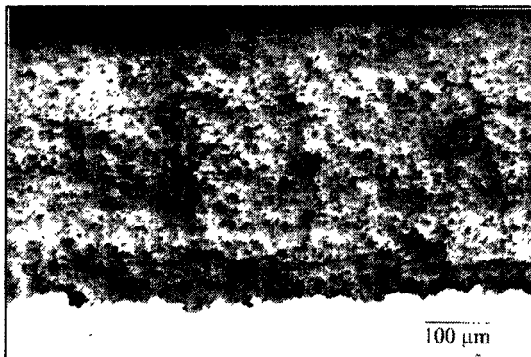


图 4