

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 1/00

B05D 7/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011090.0

[43] 公开日 2005 年 5 月 11 日

[11] 公开号 CN 1613920A

[22] 申请日 2004.9.10

[21] 申请号 200410011090.0

[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 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种热障涂层材料

[57] 摘要

本发明涉及一类用于高温热障涂层的陶瓷材料。陶瓷材料具有下述化学组成： $(1-n)\text{CeO}_2 - n\text{ZrO}_2 - 0.5\text{R}_2\text{O}_3$ ， $0.9 \geq n \geq 0$ ，R 为 Nd、Sm、Eu、Gd 和 Tb 中一种或其组合。该陶瓷材料具有高热膨胀系数，室温至 1200℃ 热膨胀系数在 $12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以上，优于目前普遍应用的热障涂层材料；在 1400℃ 长期煅烧或淬火至室温，该材料仍保持稳定的晶体结构；而且其热膨胀趋势同粘结层合金的热膨胀趋势非常吻合，有利于消除热循环过程中金属与陶瓷涂层之间的热应力，可以显著提高涂层的抗热震性能。此材料可以设计成为热障涂层，适于温度高于 1150℃ 的高温环境下使用。

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 $(1-n)\text{CeO}_2\text{-}n\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{R}_2\text{O}_3$, $0.9 \geq n \geq 0$, R 为 Nd、Sm、Eu、Gd 或 Tb 中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，制备步骤如下：

将 CeO_2 、 ZrO_2 、 R_2O_3 三种粉末按 $(1-n): n: 0.5$, $0.9 \geq n \geq 0$ 摩尔比混合，R 为 Nd、Sm、Eu、Gd 或 Tb 中一种或两种以上的组合，球磨 1-72 小时，在 1200°C - 1600°C 加热 2-24 小时，依照上述条件需重复球磨加热一至三次。

3、权利要求 1 所述的热障涂层材料的应用，采用等离子喷涂、电子束物理气相沉积技术在金属基底表面制备涂层，其特征在于涂层适于温度高于 1150°C 的高温环境应用。

一种热障涂层材料

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、航天及火力发电等民用技术的发展，涡流发动机热端部件的使用温度要求愈来愈高，高温合金及其单晶的使用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。

美国宇航局的对比研究表明， 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 $2.1\text{-}2.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。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高温度低于 1200°C 。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 $La_2Zr_2O_7$ 作为热障涂层材料，它有独特的性质如较低的热

导率、在熔化之前也没有相变。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热障涂层材料；

本发明的另一个目的是提供一种热障涂层材料的制备方法；

本发明的第三个目的是提供一种热障涂层材料的应用。

本发明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：高熔点、在室温和使用温度之间无相变、低热传导率、化学反应惰性、较高的热膨胀系数、良好的抗热冲击性能、较低的烧结速度。

CeO_2 为一种萤石结构氧化物，其热传导系数随温度升高呈指数衰减，比 8YSZ 小，而热膨胀系数较 8YSZ 大，接近镍基高温合金的热膨胀系数。 CeO_2 作为热障涂层材料可以提高涂层的耐热冲击性能，这是因为：1) 涂层不发生四方晶系到单斜晶系的转变；2) 涂层具有良好的隔热性能，可以降低金属基底的温度从而降低金属基底的氧化程度；3) 涂层热膨胀系数大。但纯 CeO_2 由于高的氧扩散速率以及高温下快速的烧结速率而不适合单独使用。本发明中，我们通过在 CeO_2 体系中掺杂稀土锆酸盐 $0.5\text{R}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$, $0.9 \geq n \geq 0$, R 为 Nd、Sm、Eu、Gd 和 Tb 中一种或两种以上的组合，获得了高热膨胀系数、低热传导速率和低烧结速率的高温热障涂层材料。

本发明陶瓷材料具有下述化学组成 $(1-n)\text{CeO}_2\text{-nZrO}_2\text{-0.5R}_2\text{O}_3$, 0.9

$\geq n \geq 0$, R 为 Nd、Sm、Eu、Gd 或 Tb 中一种或两种以上的组合。

制备步骤如下:

将 CeO_2 、 ZrO_2 、 R_2O_3 三种粉末按 $(1-n): n: 0.5$, $0.9 \geq n \geq 0$ 摩尔比混合, R 为 Nd、Sm、Eu、Gd 或 Tb 中一种或两种以上的组合, 球磨 1-72 小时, 在 1200°C - 1600°C 加热 2-24 小时, 依照上述条件需重复球磨加热一至三次。

热障涂层材料的应用如下: 首先, 获得金属基底, 金属基底为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 和 Fe 中一种或其组合, Y 为 Y、La 或 Hf 中一种, 金属粘结层厚度 100 至 $200 \mu\text{m}$; 最后, 在粘结层表面沉积陶瓷面层, 陶瓷面层厚度 200 至 $600 \mu\text{m}$, 陶瓷面层化学组成为 $(1-n) \text{CeO}_2-n\text{ZrO}_2-0.5\text{R}_2\text{O}_3$, $0.9 \geq n \geq 0$, R 为 Nd、Sm、Eu、Gd 或 Tb 中一种或两种以上的组合。

本发明中热障涂层材料具有高热膨胀系数, 室温至 1200°C 热膨胀系数在 $12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以上, 优于目前普遍应用的热障涂层材料, 在 1400°C 长期煅烧或淬火至室温, 该材料仍保持稳定的晶体结构。此材料设计成为热障涂层材料, 适于温度高于 1150°C 的高温环境应用。本发明中热障涂层材料可以通过如下途径沉积: 等离子喷涂、电子束物理气相沉积。

附图说明

图 1 给出了热障涂层材料 $\text{CeO}_2-0.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ 在室温至 1250°C 下的热膨胀系数变化, 同时给出粘结层合金和标准 8YSZ 粉末热膨胀系数。

图中显示该陶瓷材料具有高的热膨胀系数，室温至 1250℃热膨胀系数为 $12.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，优于目前普遍应用的热障涂层材料。而且其热膨胀趋势同粘结层合金的热膨胀趋势非常吻合，有利于消除热循环过程中金属与陶瓷涂层之间的热应力，可以显著提高涂层的抗热震性能，延长涂层的使用寿命。

图2给出制备所得热障涂层粉末样品 $\text{CeO}_2\text{-}0.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ 的XRD谱图，采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射，管流 20mA，管压 40kV。图中显示粉末样品 $\text{CeO}_2\text{-}0.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ 具有萤石结构。

本发明所得热障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： CeO_2 、 Nd_2O_3 两种粉末按 1： 0.5 摩尔比混合，球磨 1 小时，在 1600℃加热 2 小时，制备得粉末样品 $\text{CeO}_2\text{-}0.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ ，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 100 μm 厚 NiCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷涂技术沉积一层厚约 200 μm 的 $\text{CeO}_2\text{-}0.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

实施例 2： CeO_2 、 ZrO_2 、 Nd_2O_3 三种粉末按 0.1： 0.9： 0.5 摩尔比混合，球磨 24 小时，在 1400℃加热 12 小时，依照上述条件需重复球磨加热二次，制备得粉末样品 $0.1\text{CeO}_2\text{-}0.9\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ ，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真

空等离子喷涂技术沉积一层大约 $150\ \mu\text{m}$ 厚 CoCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷涂技术沉积一层厚约 $300\ \mu\text{m}$ 的 $0.1\text{CeO}_2\text{-}0.9\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{Nd}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

实施例 3: CeO_2 、 ZrO_2 、 Nd_2O_3 三种粉末按 1: 1: 1 摩尔比混合，球磨 72 小时，在 1200°C 加热 24 小时，依照上述条件需重复球磨加热三次，制备得粉末样品 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ，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真空等离子喷涂技术沉积一层大约 $200\ \mu\text{m}$ 厚 FeCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用电子束物理气相沉积技术沉积一层厚约 $600\ \mu\text{m}$ 的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

实施例 4: CeO_2 、 Sm_2O_3 两种粉末按 1: 0.5 摩尔比混合，球磨 36 小时，在 1400°C 加热 2 小时，依照上述条件需重复球磨加热三次，制备得粉末样品 $\text{CeO}_2\text{-}0.5\text{Sm}_2\text{O}_3$ ，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 $100\ \mu\text{m}$ 厚 NiCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷涂技术沉积一层厚约 $600\ \mu\text{m}$ 的 $\text{CeO}_2\text{-}0.5\text{Sm}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

实施例 5: CeO_2 、 ZrO_2 、 Sm_2O_3 三种粉末按 0.1: 0.9: 0.5 摩尔比混合，球磨 2 小时，在 1600°C 加热 12 小时，依照上述条件需重复球磨加热三次，制备得粉末样品 $0.1\text{CeO}_2\text{-}0.9\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{Sm}_2\text{O}_3$ ，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真空等离子喷涂技术沉积一层大约 $150\ \mu\text{m}$ 厚 CoCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷涂技术沉积一层厚约 $200\ \mu\text{m}$ 的

0.1CeO₂-0.9ZrO₂-0.5Sm₂O₃ 陶瓷面层。

实施例 6: CeO₂、ZrO₂、Sm₂O₃ 三种粉末按 1: 1: 1 摩尔比混合, 球磨 36 小时, 在 1500°C 加热 2 小时, 依照上述条件需重复球磨加热三次, 制备得粉末样品 CeO₂-ZrO₂-Sm₂O₃, 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真空等离子喷涂技术沉积一层大约 200 μ m 厚 FeCrAlY 金属粘结层, 然后在粘结层表面应用电子束物理气相沉积技术沉积一层厚约 200 μ m 的 CeO₂-ZrO₂-Sm₂O₃ 陶瓷面层。

实施例 7: CeO₂、Eu₂O₃ 两种粉末按 1: 0.5 摩尔比混合, 球磨 2 小时, 在 1600°C 加热 2 小时, 依照上述条件需重复球磨加热二次, 制备得粉末样品 CeO₂-0.5Eu₂O₃, 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 100 μ m 厚 NiCrAlY 金属粘结层, 然后在粘结层表面应用等离子喷涂技术沉积一层厚约 400 μ m 的 Eu₂Ce₂O₇ 陶瓷面层。

实施例 8: CeO₂、ZrO₂、Eu₂O₃ 三种粉末按 0.1: 0.9: 0.5 摩尔比混合, 球磨 24 小时, 在 1400°C 加热 12 小时, 依照上述条件需重复球磨加热三次, 制备得粉末样品 0.1CeO₂-0.9ZrO₂-0.5Eu₂O₃, 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真空等离子喷涂技术沉积一层大约 150 μ m 厚 CoCrAlY 金属粘结层, 然后在粘结层表面应用等离子喷涂技术沉积一层厚约 400 μ m 的 0.1CeO₂-0.9ZrO₂-0.5Eu₂O₃ 陶瓷面层。

实施例 9: CeO₂、ZrO₂、Eu₂O₃ 三种粉末按 1: 1: 1 摩尔比混合,

球磨 72 小时，在 1200℃加热 24 小时，依照上述条件需重复球磨加热两次，制备粉末样品 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ，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真空等离子喷涂技术沉积一层大约 200 μm 厚 FeCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用电子束物理气相沉积技术沉积一层厚约 600 μm 的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

实施例 10: CeO_2 、 Gd_2O_3 两种粉末按 1: 0.5 摩尔比混合，球磨 72 小时，在 1600℃加热 24 小时，依照上述条件需重复球磨加热三次，制备得粉末样品 $\text{CeO}_2\text{-0.5Gd}_2\text{O}_3$ ，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 150 μm 厚 NiCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷涂技术沉积一层厚约 300 μm 的 $\text{CeO}_2\text{-0.5Gd}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

实施例 11: CeO_2 、 ZrO_2 、 Gd_2O_3 三种粉末按 0.1: 0.9: 0.5 摩尔比混合，球磨 2 小时，在 1200℃加热 2 小时，制备得粉末样品 $0.1\text{CeO}_2\text{-0.9ZrO}_2\text{-0.5Gd}_2\text{O}_3$ ，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真空等离子喷涂技术沉积一层大约 150 μm 厚 CoCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷涂技术沉积一层厚约 250 μm 的 $0.1\text{CeO}_2\text{-0.9ZrO}_2\text{-0.5Gd}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

实施例 12: CeO_2 、 ZrO_2 、 Gd_2O_3 三种粉末按 1: 1: 1 摩尔比混合，球磨 36 小时，在 1400℃加热 12 小时，依照上述条件需重复球磨加热两次，制备粉末样品 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ，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真空等离子喷涂

技术沉积一层大约 $150\ \mu\text{m}$ 厚 FeCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用电子束物理气相沉积技术沉积一层厚约 $300\ \mu\text{m}$ 的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

实施例 13: CeO_2 、 Tb_2O_3 两种粉末按 1: 0.5 摩尔比混合，球磨 36 小时，在 1600°C 加热 12 小时，依照上述条件需重复球磨加热三次，制备得粉末样品 $\text{CeO}_2\text{-}0.5\text{Tb}_2\text{O}_3$ ，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 $150\ \mu\text{m}$ 厚 NiCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷涂技术沉积一层厚约 $300\ \mu\text{m}$ 的 $\text{CeO}_2\text{-}0.5\text{Tb}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

实施例 14: CeO_2 、 ZrO_2 、 Gd_2O_3 三种粉末按 0.1: 0.9: 0.5 摩尔比混合，球磨 1 小时，在 1400°C 加热 24 小时，依照上述条件需重复球磨加热两次，制备得粉末样品 $0.1\text{CeO}_2\text{-}0.9\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{Tb}_2\text{O}_3$ ，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真空等离子喷涂技术沉积一层大约 $150\ \mu\text{m}$ 厚 CoCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用等离子喷涂技术沉积一层厚约 $250\ \mu\text{m}$ 的 $0.1\text{CeO}_2\text{-}0.9\text{ZrO}_2\text{-}0.5\text{Tb}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

实施例 15: CeO_2 、 ZrO_2 、 Gd_2O_3 三种粉末按 1: 1: 1 摩尔比混合，球磨 72 小时，在 1200°C 加热 2 小时，制备得粉末样品 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ ，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真空等离子喷涂技术沉积一层大约 $150\ \mu\text{m}$ 厚 FeCrAlY 金属粘结层，然后在粘结层表面应用电子束物理气相沉积技术沉积一层厚约 $300\ \mu\text{m}$ 的 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3$ 陶瓷面层。

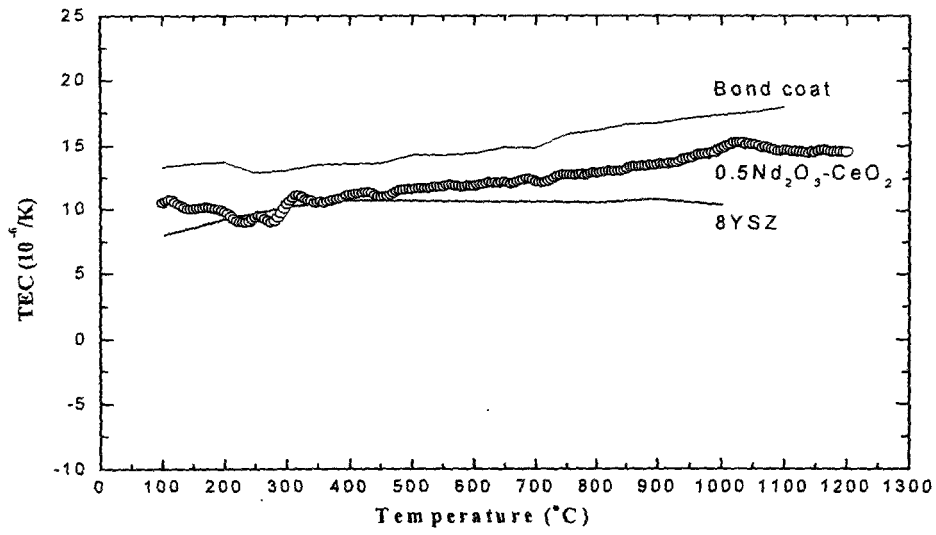


图 1

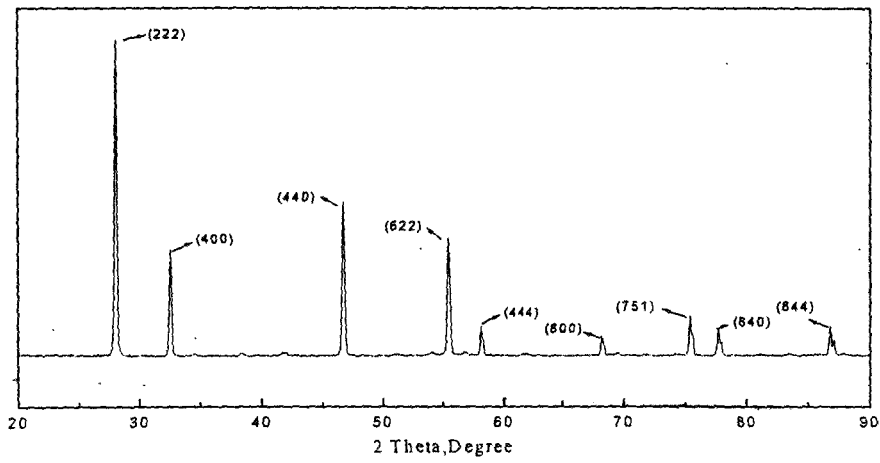


图 2