



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105862038 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(21)申请号 201610474748.4 *G23C 14/14*(2006.01)

(22)申请日 2016.06.21 *G23C 14/16*(2006.01)

(71)申请人 天津大学 *G23C 4/073*(2016.01)

地址 300072 天津市南开区卫津路92号天津大学 *G23C 4/11*(2016.01)

(72)发明人 郭磊 李明珠 赵孝祥 王彩妹  
叶福兴

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201

代理人 王丽

(51)Int.Cl.  
*G23C 28/00*(2006.01)  
*G23C 14/30*(2006.01)  
*G23C 4/134*(2016.01)  
*G23C 14/08*(2006.01)

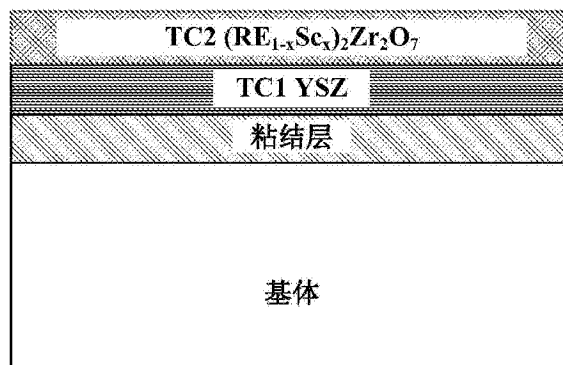
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54)发明名称

一种抗CMAS腐蚀耐超高温的长寿命热障涂层及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种抗CMAS腐蚀耐超高温的长寿命热障涂层及其制备方法;热障涂层涂层在基体上从下至上依次设置有粘结层、第一陶瓷层和第二陶瓷层,粘接层的材料为MCrAlX合金,M为Ni或Co或者两者组合物;X为Y、Hf、Si、Pt中的一种或者两者的组合物;第一陶瓷层的材料为YSZ;第二陶瓷层的材料为Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的稀土锆酸盐。制备方法采用电子束物理气相沉积法或大气等离子喷涂的方法;本发明通过在稀土锆酸盐涂层中掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>不仅能进一步降低涂层的热导率,改善了涂层的韧性、提高涂层的抗CMAS腐蚀能力,还可提高涂层的热循环寿命和在CMAS耦合作用下的高温稳定性。



1. 一种抗CMAS腐蚀耐超高温的长寿命的热障涂层,其特征在于:涂层在基体上从下至上依次设置有粘结层、第一陶瓷层和第二陶瓷层,粘接层的材料为MCrAlX合金,M为Ni或Co或者两者组合物;X为Y、Hf、Si、Pt中的一种或者两者的组合物;第一陶瓷层的材料为YSZ;第二陶瓷层的材料为Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的稀土锆酸盐。

2. 如权利要求1所述的涂层,其特征在于:粘接层MCrAlX合金,按重量百分比为19.6~22%的Cr,7.0~8.6%的Al,1~2%的X,其余的为M;第一陶瓷层的材料YSZ为ZrO<sub>2</sub>+6~8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;第二陶瓷层的材料为掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,其化学式为(RE<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,其中0<x≤0.5,RE为轻稀土元素La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd中的任意一种或两种。

3. 根据权利要求1的所述的涂层,其特征在于:粘结层的厚度40~100μm,第一陶瓷层的厚度为50~150μm,第二陶瓷层的厚度为50~150μm。

4. 根据权利要求1的所述的涂层,其特征在于:第一陶瓷层与第二陶瓷层的厚度相等。

5. 权利要求1抗CMAS腐蚀耐超高温的长寿命的热障涂层的制备方法,其特征是包括以下步骤:

1)、基体前处理;

2)、在基体的表面制备MCrAlX粘结层,制备的方法采用电子束物理气相沉积法或大气等离子喷涂法;

3)、在粘结层上制备第一陶瓷层和第二陶瓷层,制备方法采用电子束物理气相沉积法或大气等离子喷涂法。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤3)中采用电子束物理气相沉积法沉积第一陶瓷层和第二陶瓷层,包括以下步骤:

a)制备的第一陶瓷层的靶材YSZ和第二陶瓷层的靶材(RE<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;

将制备的第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末(RE<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>冷压成圆柱状棒材,于1400℃高温炉中烧结24h得到EB-PVD使用的的第一陶瓷层的靶材YSZ和第二陶瓷层的靶材(RE<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;

b)在粘结层上依次沉积第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层(RE<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;

沉积第一陶瓷层YSZ的主要工艺参数为:真空室的真空度10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup>Pa,待已沉积粘接层的样品温度870~930℃,基体转速5~15rpm,沉积速率1.25~2.00μm/min,时间40~75min;然后沉积第二陶瓷层(RE<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,工艺参数与沉积第一陶瓷层YSZ的工艺参数相同。

7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤3)中采用大气等离子喷涂法制备第一陶瓷层和第二陶瓷层,步骤如下:

a)制备第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末(RE<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;

采用化学共沉淀-煅烧法或高温固相合成的方法制备得到第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末(RE<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>后,经雾化造粒和过筛得到大气等离子喷涂所用的第一陶瓷层和第二陶瓷层的粉末;

b)在粘结层上依次喷涂第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层(RE<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;

喷涂第一陶瓷层YSZ的主要的工艺参数为:喷涂电压45~60V,电流550~750A,气体 Ar流量35~50L/min,H<sub>2</sub>流量8~15L/min,送粉率20~40g/min,火焰喷口与基体的距离100~120mm,基体预热温度400~600℃,喷涂时间13~30min;喷涂第二陶瓷层(RE<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的工艺参数与喷涂第一陶瓷层的工艺参数相同。

8. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤2)中采用电子束物理气相沉积法制备粘结层,步骤如下:

a) 制备粘结层的靶材

b) 沉积粘结层:采用电子束物理气相沉积法制备粘结层的工艺参数为:真空室的真空度 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa,基体温度 $870 \sim 930^{\circ}\text{C}$ ,基体转速 $5 \sim 15$ rpm,沉积速率 $1.00 \sim 1.50 \mu\text{m}/\text{min}$ ,时间 $40 \sim 67$ min;沉积完成后进行 $1000^{\circ}\text{C}$ ,4h的热处理和喷丸处理,再用丙酮超声清洗20min。

9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:步骤2)中采用大气等离子喷涂法制备粘结层:采用大气等离子喷涂法制备粘结层的工艺参数为:电压 $30 \sim 50$ V,电流 $500 \sim 600$ A,气体Ar流量 $35 \sim 50$ L/min, $\text{H}_2$ 流量 $8 \sim 15$ L/min,送粉率 $16 \sim 25$ g/min,火焰喷口与基体的距离 $100 \sim 120$ mm,基体预热温度 $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ ,喷涂时间 $10 \sim 24$ min。

## 一种抗CMAS腐蚀耐超高温的长寿命热障涂层及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及热障涂层高温腐蚀与防护以及其制备技术领域,具体是指一种抗CMAS腐蚀、高隔热、热循环寿命长的掺杂 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的稀土锆酸盐热障涂层及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 热障涂层(TBCs)是一种涂覆在高温合金部件表面上的耐高温、抗腐蚀、高隔热的陶瓷薄膜。研究发现,航空发动机的涡轮叶片不仅会受到高温、热疲劳和机械载荷的作用,还会遭受化学腐蚀、侵蚀和冲刷,最终会导致涂层的失效。其中,由 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ (简称CMAS)组成的环境沉积物对热障涂层寿命的影响很大。

[0003] 目前普遍使用的热障涂层材料是 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 部分稳定的 $\text{ZrO}_2$ (YSZ),这是因为其热导率低、热膨胀系数(TEC)较高、断裂韧性好。但是,当服役温度超过 $1200^\circ\text{C}$ 时,YSZ会发生相变、烧结,尤其当温度超过 $1600^\circ\text{C}$ 时,熔融CMAS会通过YSZ表层空隙和裂纹渗透到涂层内部,冲击压实YSZ陶瓷层,引起陶瓷层表面空隙收缩、表层致密化,降低YSZ陶瓷层的热力学性能。除此之外,YSZ在熔融CMAS中会溶解,造成 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 损失, $\text{ZrO}_2$ 发生晶型转变和降低涂层应变损失容限。

[0004] 新型涡轮发动机要求燃烧室承受更高的温度以便提高其效率,因而需要寻找热导率更低、TEC更高、抗CMAS腐蚀性能更好的涂层材料。由于具有较低的热导率,较高的熔点和较好的抗CMAS腐蚀能力的优点, $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 成为一种非常有前景的热障涂层陶瓷材料。但是, $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的TEC较小、断裂韧性差,导致 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层的热循环寿命较短。为了提高 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的TEC、改善韧性,国内外对此做了大量的研究。Kutty等人指出减小 $\text{RE}^{3+}$ 的半径可以提高烧绿石结构的 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的TEC(见参考文献1:Kutty K.V,Rajagopalan S,Thermal expansion behavior of some rare earth oxide pyrochlores,Mater.Res.Bull,29,1994,759-766)Z.X.Qu等人指出用离子半径较小 $\text{Mg}^{2+}$ 替换离子半径较大 $\text{Sm}^{3+}$ 可增大 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的TEC(见参考文献2Z.X.Qu,C.L.Wan,W.Pan,Thermal expansion and defect chemistry of MgO-doped  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,Chem.Mater.19(2007)4913-4918)。L.Guo等人的研究表明在 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中掺杂离子半径较小的 $\text{Yb}^{3+}$ 可以减小涂层的热导率和增大涂层的TEC(见参考文献3L.Guo,H.B.Guo,H.Peng,S.K.Gong,Thermo-physical properties of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ doped  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and thermal cycling durability of $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  thermal barrier coatings,J.Eur.Ceram.Soc.34(2014)1255-1263)。

[0005] 申请者研究发现,采用 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 掺杂可提高 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的TEC、改善其断裂韧性(见文献4Wang C.M.,Guo L.Enhanced thermal expansion and fracture toughness of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics,J.Ceramic International 41(2015)10730-10735,文献5Guo L.,Zhang Y.Thermal expansion and fracture toughness of $(\text{RE}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ( $\text{RE}=\text{La},\text{Sm},\text{Dy},\text{Er}$ )ceramics,J Ceramics International,42(2016)583-588)。然而,热障涂层的抗腐蚀性能和热循环寿命不仅与涂层材料有关,还受涂层相成分、组织、结构等影响。为了能进一步提高涂层的抗热冲击寿命,有效控制涂层不被CMAS沉积物腐蚀,以满足更高的服役

温度、更长使用寿命的先进发动机的要求,研究和开发具有更强抗熔融CMAS腐蚀能力、更长热冲击寿命的涂层以及其制备技术已成为当前最紧迫的任务。

## 发明内容

[0006] 针对现有技术中存在问题,在现有关于提高 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层材料的TEC和断裂韧性的基础之上,本发明提出一种抗CMAS腐蚀耐超高温的长寿命热障涂层及其制备方法,不仅提高 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 涂层的隔热和抗CMAS腐蚀能力,还解决了 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层热循环寿命短和现有YSZ涂层遭受CMAS腐蚀的问题。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 本发明的一种抗CMAS腐蚀耐超高温的长寿命的热障涂层,涂层在基体上从下至上依次设置有粘结层、第一陶瓷层和第二陶瓷层,粘接层的材料为 $\text{MCrAlX}$ 合金,M为Ni或Co或者两者组合物;X为Y、Hf、Si、Pt中的一种或者两者的组合物;第一陶瓷层的材料为YSZ;第二陶瓷层的材料为 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的稀土锆酸盐。

[0009] 粘接层 $\text{MCrAlX}$ 合金,按重量百分比为19.6~22%的Cr,7.0~8.6%的Al,1~2%的X,其余的为M;第一陶瓷层的材料YSZ为 $\text{ZrO}_2+6\sim 8\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ;第二陶瓷层的材料为掺杂 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的 $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,其化学式为 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,其中 $0 < x \leq 0.5$ ,RE为轻稀土元素La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd中的任意一种或两种。

[0010] 粘结层的厚度40~100 $\mu\text{m}$ ,第一陶瓷层的厚度为50~150 $\mu\text{m}$ ,第二陶瓷层的厚度为50~150 $\mu\text{m}$ ;优选第一陶瓷层与第二陶瓷层的厚度相等。

[0011] 本发明的抗CMAS腐蚀耐超高温的长寿命的热障涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 1)、基体前处理;

[0013] 2)、在基体的表面制备 $\text{MCrAlX}$ 粘结层,制备的方法采用电子束物理气相沉积法或大气等离子喷涂法;

[0014] 3)、在粘结层上制备第一陶瓷层和第二陶瓷层,制备方法采用电子束物理气相沉积法或大气等离子喷涂法。

[0015] 所述步骤3)中采用电子束物理气相沉积法沉积第一陶瓷层和第二陶瓷层,包括以下步骤:

[0016] a)制备的第一陶瓷层的靶材YSZ和第二陶瓷层的靶材 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ;

[0017] 将制备的第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 冷压成圆柱状棒材,于1400 $^\circ\text{C}$ 高温炉中烧结24h得到EB-PVD使用的第一陶瓷层的靶材YSZ和第二陶瓷层的靶材 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ;

[0018] b)在粘结层上依次沉积第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ;

[0019] 沉积第一陶瓷层YSZ的主要工艺参数为:真空室的真空度 $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ ,待已沉积粘接层的样品温度870~930 $^\circ\text{C}$ ,基体转速5~15rpm,沉积速率1.25~2.00 $\mu\text{m}/\text{min}$ ,时间40~75min;然后沉积第二陶瓷层 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,工艺参数与沉积第一陶瓷层YSZ的工艺参数相同。

[0020] 所述步骤3)中采用大气等离子喷涂法制备第一陶瓷层和第二陶瓷层,步骤如下:

[0021] a)制备第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ;

[0022] 采用化学共沉淀-煅烧法或高温固相合成的方法制备得到第一陶瓷层粉末YSZ和

第二陶瓷层粉末 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ 后,经雾化造粒和过筛得到大气等离子喷涂所用的第一陶瓷层和第二陶瓷层的粉末;

[0023] b)在粘结层上依次喷涂第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ ;

[0024] 喷涂第一陶瓷层YSZ的主要的工艺参数为:喷涂电压45~60V,电流550~750A,气体Ar流量35~50L/min,H<sub>2</sub>流量8~15L/min,送粉率20~40g/min,火焰喷口与基体的距离100~120mm,基体预热温度400~600℃,喷涂时间13~30min;喷涂第二陶瓷层 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ 的工艺参数与喷涂第一陶瓷层的工艺参数相同。

[0025] 所述步骤2)中采用电子束物理气相沉积法制备粘结层,步骤如下:

[0026] a)制备粘结层的靶材

[0027] b)沉积粘结层:采用电子束物理气相沉积法制备粘结层的工艺参数为:真空室的真空度 $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$ Pa,基体温度870~930℃,基体转速5~15rpm,沉积速率1.00~1.50 $\mu$ m/min,时间40~67min;沉积完成后进行1000℃,4h的热处理和喷丸处理,再用丙酮超声清洗20min。

[0028] 所述步骤2)中采用大气等离子喷涂法制备粘结层:采用大气等离子喷涂法制备粘结层的工艺参数为:电压30~50V,电流500~600A,气体Ar流量35~50L/min,H<sub>2</sub>流量8~15L/min,送粉率16~25g/min,火焰喷口与基体的距离100~120mm,基体预热温度400~600℃,喷涂时间10~24min。

[0029] 本发明通过在稀土锆酸盐涂层中掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>不仅能进一步降低涂层的热导率,改善了涂层的韧性、提高涂层的抗CMAS腐蚀能力,还可提高涂层的热循环寿命和在CMAS耦合作用下的高温稳定性。

[0030] 本发明的优点在于:

[0031] 1.本发明所提出的热障涂层的制备工艺和操作简单,易于制备;

[0032] 2.本发明所制备双陶瓷层热障涂层具有优异的抗CMAS腐蚀的性能;

[0033] 3.本发明所提出的掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 $RE_2Zr_2O_7$ 的第二陶瓷层的热导率低,再加上第一陶瓷层YSZ,所以本发明提出的热障涂层具有良好的隔热性能,可承受更高的温度。

[0034] 4.本发明所提出的掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 $RE_2Zr_2O_7$ 的双陶瓷层涂层的具有较未掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的双陶瓷层涂层的热冲击寿命提高了1.5~3.0倍。

## 附图说明

[0035] 图1:本发明所提出的双陶瓷层热障涂层TC2 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ /TC1YSZ/BC的横截面示意图。

[0036] 图2:本发明所提及的表层陶瓷材料 $(RE_{0.9}Sc_{0.1})_2Zr_2O_7$ 与 $RE_2Zr_2O_7$ 在25℃~1500℃下的平均热膨胀系数TECs。

[0037] 图3:本发明所提及的表层陶瓷材料 $(RE_{0.9}Sc_{0.1})_2Zr_2O_7$ 与 $RE_2Zr_2O_7$ 的断裂韧性K<sub>IC</sub>。

[0038] 图4:本发明提出的热障涂层TC2 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC与涂层TC2 $RE_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC和涂层TC $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ /BC的热冲击寿命图。

[0039] 图5:发明所提出的热障涂层TC2 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC与涂层TC2 $RE_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC和涂层TC $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ /BC在CMAS耦合作用下的热冲击寿命图。

## 具体实施方式

[0040] 下面将结合附图和具体的实施例对本发明做进一步详细的说明。

[0041] 本发明提供一种抗CMAS腐蚀耐超高温的长寿命热障涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0042] 步骤一,基体准备和前处理

[0043] 选用牌号为IN600、K3或DD6的高温合金作为基体,依次用200#、400#、600#、800#砂纸打磨基体,将打磨后的基体放入丙酮溶液中,用超声波清洗后晾干,再对基体喷砂处理,使其表面粗糙度 $Ra > 15$ 。

[0044] 步骤二,在基体的表面制备MCrAlX粘结层

[0045] A)采用电子束物理气相沉积法制备MCrAlX粘结层

[0046] a)制备粘结层的靶材

[0047] 所述的粘结层的材料为MCrAlX合金,M为Ni,Co或者两者组合物,X为Y、Hf、Si、Pt中的一种或者两者的组合物,按比例称取粘结层的材料的中合金的组元,在1600℃熔炼得到粘结层的靶材。

[0048] b)沉积粘结层主要工艺参数为:真空室的真空度 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa,基体温度870~930℃,基体转速5~15rpm,沉积速率 $1.00 \sim 1.50 \mu\text{m}/\text{min}$ ,时间40~67min。沉积完成后进行1000℃,4h的热处理和喷丸处理,再用丙酮超声清洗20min。

[0049] A)采用大气等离子喷涂法制备MCrAlX粘结层

[0050] 喷涂粘结层的主要工艺参数:电压30~50V,电流500~600A,主要气体Ar流量35~50L/min,H<sub>2</sub>流量8~15L/min,送粉率16~25g/min,火焰喷口与基体的距离100~120mm,基体预热温度400~600℃,喷涂时间10~24min。所用的设备为GP-80型低压等离子喷涂设备。

[0051] 步骤三,在粘结层上制备第一陶瓷层和第二陶瓷层

[0052] A)采用电子束物理气相沉积法制备第一陶瓷层和第二陶瓷层,包括以下步骤:

[0053] a)制备第一陶瓷层和第二陶瓷层的靶材

[0054] 将制备的第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 冷压成圆柱状棒材,于1400℃高温炉中烧结24h得到电子束物理气相沉积法使用的第一陶瓷层的靶材YSZ和第二陶瓷层的靶材 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。

[0055] b)在粘结层上依次沉积第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

[0056] 沉积第一陶瓷层YSZ的主要工艺参数为:真空室的真空度 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Pa,待沉积样品(即已沉积粘结层的样品)温度870~930℃,基体转速5~15rpm,沉积速率 $1.25 \sim 2.00 \mu\text{m}/\text{min}$ ,时间40~75min。沉积第二陶瓷层 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的主要工艺参数与沉积第一陶瓷层YSZ的工艺参数相同。

[0057] 沉积粘结层、第一陶瓷层和第二陶瓷层均采用EU-205型电子束物理气相沉积设备。

[0058] B)采用大气等离子喷涂法制备第一陶瓷层和第二陶瓷层,包括以下步骤:

[0059] a)制备第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

[0060] 采用化学共沉淀-煅烧法或高温固相合成等方法制备得到第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 后,经雾化造粒和过筛大气等离子喷涂法所用的第一陶瓷

层和第二陶瓷层的粉末。

[0061] b)在粘结层上依次喷涂第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$

[0062] 喷涂第一陶瓷层YSZ的主要的工艺参数为:喷涂电压45~60V,电流550~750A,主要气体Ar流量35~50L/min,H<sub>2</sub>流量8~15L/min,送粉率20~40g/min,火焰喷口与基体的距离100~120mm,基体预热温度400~600℃,喷涂时间13~30min。喷涂第二陶瓷层 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ 的工艺参数与喷涂第一陶瓷层的工艺参数相同。喷涂第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ 所用设备为配备有9MB喷枪和4MP送粉器的瑞士SulterMetco7M型大气等离子喷涂设备。

[0063] 在烧绿石结构的 $RE_2Zr_2O_7$ 中掺杂离子半径较小的 $Sc^{3+}$ 可使 $RE_2Zr_2O_7$ 的晶格畸变变大,降低声子在晶格中传导的平均自由程和涂层的热导率,从而提高涂层的隔热性能。根据专利申请人的研究, $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ 陶瓷材料的热导率随着x增大先减小后增大,而 $(RE_{0.9}Sc_{0.1})_2Zr_2O_7$ 涂层材料的具有最佳的综合性能,且其热导率小于 $RE_2Zr_2O_7$ 。

[0064] 通过在 $RE_2Zr_2O_7$ 中掺杂一定量的 $Sc_2O_3$ ,能提高 $RE_2Zr_2O_7$ 涂层的TEC,改善涂层的断裂韧性,增大应变容量,提高涂层的热冲击寿命。如图2和3所示,申请人发现在 $RE_2Zr_2O_7$ 中掺杂10mol%的 $Sc_2O_3$ 时, $(RE_{0.9}Sc_{0.1})_2Zr_2O_7$ 的TEC相对 $RE_2Zr_2O_7$ 提高了约5%, $(RE_{0.9}Sc_{0.1})_2Zr_2O_7$ 的断裂韧性相对 $RE_2Zr_2O_7$ 提高了约40%。而本发明所述的热障涂层由于具有第一陶瓷层YSZ,便可进一步减小陶瓷层 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ 与粘结层间的热膨胀系数不匹配和界面之间的热效应不匹配而产生的应力,从而可提高涂层的热循环寿命。如图4所示,本发明所提出的涂层TC2 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC的热循环寿命约1000次,其热循环寿命较涂层TC2 $RE_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC提高了2倍多,较涂层TC $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ /BC提高了3倍多。

[0065] 注明:陶瓷层厚度为200μm, $Sc_2O_3$ 的掺杂量为0.05~0.35mol之间。尽管 $Sc_2O_3$ 的掺杂量在0~0.05mol或0.35~0.5mol的热循环寿命较 $Sc_2O_3$ 的掺杂量为0.05~0.35mol的涂层的短,但是仍然要高于涂层TC2  $RE_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC和涂层TC $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ /BC,且 $Sc_2O_3$ 的掺杂量在0.35~0.5mol的涂层具有较好的抗CMAS和熔岩腐蚀的能力。

[0066] 用离子半径较小的 $Sc^{3+}$ 替换离子半径较大的 $RE^{3+}$ ,可减小涂层表面对熔融CMAS的润湿能力,加快 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ 与CMAS反应的速率。在较短的时间内,在陶瓷层 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ 与CMAS界面处形成一层有一定厚度的反应层(硅酸盐氧磷灰石相),阻止CMAS的进一步渗入,延长涂层抗CMAS腐蚀的寿命。如图5所示,本发明提出的涂层TC2 $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC在CMAS耦合作用下的热循环寿命约500次,其较涂层TC2  $RE_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC提高2倍多,较涂层TC $(RE_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ /BC提高了3倍多。

[0067] 注明:陶瓷层厚度约200μm, $Sc_2O_3$ 的掺杂量为0.04~0.35mol之间。

[0068] 实施例一:

[0069] 当采用电子束物理气相沉积法制备热障涂层TC2 $(La_{0.99}Sc_{0.01})_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC时,具体包括以下几个步骤:

[0070] 步骤一:基体准备和前处理

[0071] 选用牌号为IN600镍基高温合金为基体,依次用200#,400#,600#,800#砂纸打磨基体,将打磨后的基体放入丙酮中,用超声波清洗后晾干,再对基体喷砂处理,使表面粗糙度 $R_a > 15$ 。步骤二:在基体表面沉积粘结层

[0072] 1)制备粘结层的靶材



[0073] 所述的粘结层的材料为NiCoCrAlY合金,组分(重量百分比)为54.2%的Ni,18.2%的Co,19.6%的Cr,7.0%的Al,1.0%的Y,按照比例称取粘结层的材料中合金的组元,1600℃熔炼得到粘结层的靶材。

[0074] 2)沉积粘结层

[0075] 沉积粘结层的主要工艺参数为:真空室的真空度 $1 \times 10^{-3}$ Pa,基体温度870℃,基体转速5rpm,沉积速率 $1.00 \mu\text{m}/\text{min}$ ,沉积时间40min,沉积完成后取出,进行1000℃,4h的热处理,对热处理后的样品喷丸处理,再用丙酮超声清洗20min。

[0076] 步骤三:沉积第一陶瓷层和第二陶瓷层

[0077] 1)制备第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的靶材

[0078] 将制备的第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 冷压成圆柱状棒材,于1400℃高温炉中烧结24h得到电子束物理气相沉积法所用的第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的靶材。

[0079] 2)在粘结层上依次沉积第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

[0080] 沉积第一陶瓷层YSZ的主要工艺参数为:真空室的真空度 $1 \times 10^{-3}$ Pa,待沉积的样品(已沉积粘结层的样品)温度870℃,基体转速5rpm,沉积速率 $1.25 \mu\text{m}/\text{min}$ ,沉积时间40min。用沉积第一陶瓷层YSZ的工艺参数沉积第二陶瓷层 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。

[0081] 沉积粘结层、第一陶瓷层和第二陶瓷层均采用EU-205型电子束物理气相沉积设备。

[0082] 上述工艺制备热障涂层TC2 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ ,其粘结层厚度 $40 \mu\text{m}$ ,第一陶瓷层厚度 $50 \mu\text{m}$ ,第二陶瓷层厚度 $50 \mu\text{m}$ 。

[0083] 将CMAS(按照 $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (摩尔比)=33:9:13:45)粉末分别涂覆在上述工艺制备的热障涂层的陶瓷表层 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的表面,涂覆的密度 $20 \text{mg}/\text{cm}^2$ ,在1400℃进行CMAS热腐蚀试验,经过24h热腐蚀失效,而涂层TC2  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 经过20h失效。掺杂 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的双陶瓷层热障涂层的CMAS腐蚀寿命较未掺杂 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 的涂层寿命提高可20%。将制备好的涂层TC2 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 置于热端温度 $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ ,冷端温度 $1250 \sim 1300^\circ\text{C}$ 的条件下,保温5min,再使用压缩的空气将其在90s内冷却至室温,以此来热冲击实验。上述工艺制备的得到的涂层TC2 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 经过507次热冲击失效,涂层TC2  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 经过348次失效,而热障涂层TC $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{BC}$ 的热冲击寿命仅为195次。热障涂层TC2 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 的热循环寿命较涂层TC2  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 和涂层TC $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{BC}$ 分别提高了1.5倍多和2.5倍多。

[0084] 采用CMAS耦合作用下的高温燃气自动热循环模拟装置,对本发明制备的涂层TC2 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 进行寿命评估,采用上述热冲击实验的工艺参数,其中CMAS喷涂时间为5s。研究表明,在CMAS作用的下,热障涂层TC2 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 经历了245次的热冲击后失效,而涂层TC2  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 的热冲击寿命为160次,涂层TC $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{BC}$ 的热冲击寿命120次。热障涂层TC2 $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 的在CMAS耦合作用下的热循环寿命较涂层TC2  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{TC1 YSZ/BC}$ 和涂层TC $(\text{La}_{0.99}\text{Sc}_{0.01})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{BC}$ 分别提高了1.5倍多和2倍多。

[0085] 实施例二

[0086] 当采用电子束物理气相沉积法制备热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC时,具体包括以下几个

[0087] 步骤一:基体准备和前处理

[0088] 选用牌号为K3高温合金为基体,依次用200#,400#,600#,800#砂纸打磨基体,将打磨后的基体放入丙酮中,用超声波清洗后晾干,再对基体喷砂处理,使其表面粗糙度Ra>15。

步骤二:在基体表面沉积粘结层

[0089] 1)制备粘结层的靶材

[0090] 所述的粘结层的材料为CoCrAlY合金,组分(重量百分比)为67.4%的Co,22%的Cr,8.6%的Al,2.0%的Y。按照比例称取粘结层的材料中合金的组元,在1600℃熔炼得到的粘结层的靶材。

[0091] 2)沉积粘结层

[0092] 沉积粘结层的主要工艺参数为:真空室的真空度 $1 \times 10^{-4}$ Pa,基体温度930℃,基体转速15rpm,沉积速率1.5μm/min,沉积时间67min,沉积完成后取出,进行1000℃,4h的热处理,对热处理后的样品喷丸处理,再用丙酮超声清洗20min。

[0093] 步骤三:沉积第一陶瓷层和第二陶瓷层

[0094] 1)制备第一陶瓷层的靶材YSZ和第二陶瓷层的靶材(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[0095] 依次将第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>冷压成圆柱状棒材,于1400℃高温炉中烧结24h得到电子束物理气相沉积法所用的第一陶瓷层的靶材YSZ和第二陶瓷层的靶材(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>靶材。

[0096] 2)在粘结层上依次沉积第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[0097] 沉积第一陶瓷层YSZ的主要工艺参数为:真空室的真空度 $1 \times 10^{-4}$ Pa,待沉积样品(即已沉积粘结层的样品)温度930℃,基体转速15rpm,沉积速率2.00μm/min,沉积时间75min。用沉积第一陶瓷层YSZ的工艺参数沉积第二陶瓷层(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。

[0098] 粘结层、第一陶瓷层和第二陶瓷层均采用EU-205型电子束物理气相沉积设备制备。

[0099] 上述工艺制备的热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC,其粘结层厚度100μm,第一陶瓷层厚度150μm,第二陶瓷层厚度150μm。

[0100] 将CMAS(按照CaO:MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>(摩尔比)=33:9:13:45)粉末分别涂覆在热障涂层陶瓷表层(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,涂覆的密度20mg/cm<sup>2</sup>,在1400℃进行CMAS热腐蚀试验,经过200h热腐蚀失效,而涂层TC2 Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过78h失效。掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的双陶瓷层热障涂层的CMAS腐蚀寿命较未掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的涂层寿命提高了2.5倍多。将制备得到涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC置于热端温度1350~1450℃,冷端温度1250~1300℃的条件下,保温5min,再使用压缩的空气将其在90s内冷却到室温,以此来进行热冲击实验。上述工艺制备得到的涂层经过695次热冲击失效,而涂层TC2 Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过403次失效,热障涂层TC(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC的热冲击寿命为235次。热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的热循环寿命较涂层TC2 Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC和涂层TC(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC分别提高了1.5多和2.5倍多。

[0101] 采用CMAS耦合作用下的高温燃气自动热循环模拟装置,对本发明制备的涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC进行寿命评估,采用上述热冲击实验的工艺参数,其中CMAS

喷涂时间为5s。研究表明,在CMAS作用的下,热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经历了387次的热冲击后失效,而涂层TC2 Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的热冲击寿命为198次,涂层TC(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC的热冲击寿命131次。热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的在CMAS耦合作用下的热循环寿命较涂层TC2 Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC和涂层TC(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC分别提高了近2倍和3倍

[0102] 实施例三

[0103] 当采用电子束物理气相沉积法制备热障涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC时,具体包括以下几个步骤:

[0104] 该实施例中的步骤一与步骤二中的1)与实施例一相同,不同之处在于步骤二中的2)和步骤三。

[0105] 2)沉积粘结层

[0106] 沉积粘结层的主要工艺参数为:真空室的真空度 $5 \times 10^{-4}$ Pa,基体温度900℃,基体转速10rpm,沉积速率1.25μm/min,时间56min,沉积完成后取出,进行1000℃,4h的热处理,对热处理后的样品喷丸处理,再用丙酮超声清洗20min。

[0107] 步骤三:沉积第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[0108] 1)制备第一陶瓷层的靶材YSZ和第二陶瓷层的靶材(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[0109] 依次将第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>冷压成圆柱状棒材,于1400℃高温炉中烧结24h得到电子束物理气相沉积法所用的第一陶瓷层的靶材YSZ和第二陶瓷层的靶材(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。

[0110] 2)在粘结层上依次沉积第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[0111] 沉积第一陶瓷层YSZ主要工艺参数为:真空室的真空度 $1 \times 10^{-4}$ Pa,待沉积样品(即已沉积粘结层的样品)温度900℃,基体转速10rpm,沉积速率1.50μm/min,沉积时间67min。按沉积第一陶瓷层的工艺参数来沉积第二陶瓷层(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。

[0112] 粘结层、第一陶瓷层和第二陶瓷层均采用EU-205型电子束物理气相沉积设备制备。

[0113] 上述工艺制备热障涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC,其粘结层厚度70μm,第一陶瓷层厚度100μm,第二陶瓷层厚度100μm。

[0114] 将CMAS(按照CaO:MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>(摩尔比)=33:9:13:45)粉末分别涂覆在上述工艺制备的涂层的陶瓷表层(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,涂覆的密度20mg/cm<sup>2</sup>,在1400℃进行CMAS热腐蚀试验。经过121h热腐蚀失效,而涂层TC2 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过65h失效。掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的双陶瓷层热障涂层的CMAS腐蚀寿命较未掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的涂层寿命提高了85%。将制备得到的热障涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC置于热端温度1350~1450℃,冷端温度1250~1300℃的条件下,保温5min,再使用压缩的空气将其在90s内冷却到室温,以此来进行热冲击实验。上述工艺制备的涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过1150次热冲击失效,而涂层TC2 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过496次失效,而热障涂层TC(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC的热冲击寿命为278次。热障涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的热循环寿命较涂层TC2 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC和涂层TC(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC分别提高了2倍多和4倍多。

[0115] 采用CMAS耦合作用下的高温燃气自动热循环模拟装置,对上述工艺制备的热障涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC进行寿命评估,采用上述的热冲击实验的工艺参数,其

中CMAS喷涂时间为5s。研究表明,在CMAS作用下,涂层TC2( $Gd_{0.9}Sc_{0.1}$ ) $_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC经过592次热冲击后失效,而涂层TC2  $Gd_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC涂层的热冲击寿命为238次,涂层TC( $Gd_{0.9}Sc_{0.1}$ ) $_2Zr_2O_7$ /BC热冲击寿命147次。热障涂层TC2( $Gd_{0.9}Sc_{0.1}$ ) $_2Zr_2O_7$ //TC1 YSZ/BC的在CMAS耦合作用下的热循环寿命较涂层TC2  $Gd_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC和涂层TC( $Gd_{0.9}Sc_{0.1}$ ) $_2Zr_2O_7$ /BC分别提高了2倍多和4倍多。

[0116] 实施例四

[0117] 采用大气等离子喷涂法制备热障涂层TC2( $La_{0.99}Sc_{0.01}$ ) $_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC时,具体包括以下步骤:

[0118] 步骤一:基体准备和前处理

[0119] 选用牌号为DD6的高温合金作为基体,依次用200#、400#、600#、800#砂纸打磨基体,将打磨后的基体放入丙酮溶液中,用超声波清洗20min后晾干,再对基体喷砂处理,使其表面粗糙度 $Ra>15$ 。

[0120] 步骤二:喷涂粘结层

[0121] 1)制备粘结层的靶材

[0122] 所述的粘结层的材料为NiCoCrAlY合金,组分(重量百分比)为54.2%的Ni,16.3%的Co,20.0%的Cr,8.0%的Al,1.5%的Y。

[0123] 2)在基体表面喷涂粘结层

[0124] 喷涂粘结层的主要工艺参数:电压30V,电流500A,主要气体Ar流量35L/min,H<sub>2</sub>流量8L/min,送粉率16g/min,火焰喷口与基体的距离100mm,基体预热温度400℃,喷涂时间10min。所用的设备为GP-80型低压等离子喷涂设备。

[0125] 步骤三:在粘结层上喷涂陶瓷层

[0126] 1)制备第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末( $La_{0.99}Sc_{0.01}$ ) $_2Zr_2O_7$

[0127] 采用化学共沉淀-煅烧法或高温固相合成等方法制备得到第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末( $La_{0.99}Sc_{0.01}$ ) $_2Zr_2O_7$ 后,经雾化造粒和过筛得到大气等离子喷涂法所用的第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层粉末( $La_{0.99}Sc_{0.01}$ ) $_2Zr_2O_7$ 的喷涂用的粉末。

[0128] 2)在粘结层上依次喷涂第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层( $La_{0.99}Sc_{0.01}$ ) $_2Zr_2O_7$

[0129] 喷涂第一陶瓷层YSZ的主要工艺参数为:喷涂电压45V,电流550A,主要气体Ar流量35L/min,H<sub>2</sub>流量8L/min,送粉率20g/min,火焰喷口与基体的距离100mm,基体预热温度400℃,喷涂时间13min。

[0130] 喷涂第二陶瓷层( $La_{0.99}Sc_{0.01}$ ) $_2Zr_2O_7$ 的工艺参数与喷涂第一陶瓷层YSZ的工艺参数相同。喷涂第一陶瓷层和第二陶瓷层所用的设备为配备有9MB喷枪和4MP送粉器的瑞士Sulter Metco 7M型大气等离子喷涂设备。

[0131] 上述工艺制备的热障涂层TC2( $La_{0.99}Sc_{0.01}$ ) $_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC的粘结层厚度40μm,第一陶瓷层厚度50μm,第二陶瓷层厚度50μm。

[0132] 将CMAS(按照CaO:MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>(摩尔比)=33:9:13:45)粉末分别涂覆在上述工艺制备的热障涂层的陶瓷表层( $La_{0.99}Sc_{0.01}$ ) $_2Zr_2O_7$ 的表面,涂覆的密度20mg/cm<sup>2</sup>,在1400℃进行CMAS热腐蚀试验,经过20h热腐蚀失效,而涂层TC2  $La_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC经过17h失效。掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的双陶瓷层热障涂层的CMAS腐蚀寿命较未掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的涂层寿命提高可17%。将上述大气等离子喷涂法制备得到的热障涂层TC2( $La_{0.99}Sc_{0.01}$ ) $_2Zr_2O_7$ /TC1 YSZ/BC置于热端

温度1350~1450℃,冷端温度1250~1300℃的条件下,保温5min,再使用压缩的空气将其在90s内冷却到室温,以此来进行热冲击实验。上述工艺制备涂层TC2(La<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过432次热冲击失效,而涂层TC2 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过275次失效。热障涂层TC2(La<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的热循环寿命较涂层TC2 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC提高了2倍多。

[0133] 采用CMAS耦合作用下的高温燃气自动热循环模拟装置,对大气等离子喷涂喷涂得到的热障涂层TC2(La<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC进行寿命评估,采用上述的热冲击实验的工艺参数,其中CMAS喷涂时间为5s。研究表明,在CMAS作用的下,热障涂层TC2(La<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC在214次失效,而涂层TC2 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的热循环寿命134次,涂层TC(La<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC的热冲击寿命为100次。热障涂层TC2(La<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的在CMAS耦合作用下的热循环寿命较涂层TC2 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC和涂层TC(La<sub>0.99</sub>Sc<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC分别提高了1.5倍多和2倍多。

[0134] 实施例五

[0135] 当采用大气等离子喷涂法制备热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC时,具体包括以下步骤:

[0136] 该实施例中的步骤一和步骤二中的1)与实施例四相同,不同之处在于步骤二中的2)和步骤三。

[0137] 3)喷涂粘结层

[0138] 喷涂粘结层的主要工艺参数:电压50V,电流600A,主要气体Ar流量50L/min,H<sub>2</sub>流量15L/min,送粉率25g/min,火焰喷口与基体的距离120mm,基体预热温度600℃,喷涂时间24min。所用的设备为GP-80型低压等离子喷涂设备。

[0139] 步骤二:在粘结层上喷涂陶瓷层

[0140] 1)制备第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[0141] 采用化学共沉淀-煅烧法、高温固相合成等方法合成第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>后,最后经雾化造粒和过筛得到大气等离子喷涂法所用的第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层粉末(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>喷涂用的粉末。

[0142] 2)在粘结层上依次喷涂第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[0143] 喷涂第一陶瓷层YSZ的主要工艺参数为:喷涂电压60V,电流750A,主要气体Ar流量50L/min,H<sub>2</sub>流15L/min,送粉率40g/min,火焰喷口与基体的距离120mm,基体预热温度500℃,喷涂时间30min。

[0144] 制备第二陶瓷层(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的工艺参数与喷涂第一陶瓷层YSZ的工艺参数相同。喷涂陶瓷层所用的设备为配备有9MB喷枪和4MP送粉器的瑞士Sulter Metco 7M型大气等离子喷涂设备。

[0145] 上述工艺制备的热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC粘结层厚度100μm,第一陶瓷层厚度150μm,第二陶瓷层厚度150μm。

[0146] 将CMAS(按照CaO:MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>(摩尔比)=33:9:13:45)粉末分别涂覆在热障涂层陶瓷表层(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,涂覆的密度20mg/cm<sup>2</sup>,在1400℃进行CMAS热腐蚀试验。经过168h热腐蚀失效,而涂层TC2 Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过68h失效。掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的双陶瓷层热障涂层的CMAS腐蚀寿命较未掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的涂层寿命提高了2.4倍多。将上述大气等离子喷涂法

制备得到的热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC置于热端温度1350~1450℃,冷端温度1250~1300℃的条件下,保温5min,再使用压缩的空气将其在90s内冷却到室温,以此来进行热冲击实验。上述工艺制备的涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过568次热冲击失效,而涂层TC2 Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过331次失效。热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的热循环寿命较涂层T2 Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC提高1.5倍多。

[0147] 采用CMAS耦合作用下的高温燃气自动热循环模拟装置,对大气等离子喷涂法喷涂得到的TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC进行寿命评估,采用上述热冲击实验的工艺参数,其中CMAS喷涂时间为5s。研究表明,在CMAS作用的下,热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经历了344次热冲击后失效,而涂层TC2 Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的热循环寿命为168次,涂层TC(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC的热冲击寿命仅为132次。热障涂层TC2(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的在CMAS耦合作用下的热循环寿命较涂层TC2 Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC和涂层TC(Nd<sub>0.5</sub>Sc<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC分别提高了1.7倍和2倍多。

[0148] 实施例六

[0149] 当采用大气等离子喷涂制备热障涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC时,具体包括以下步骤:

[0150] 该实施例中的步骤一与实施例三相同,不同之处在于步骤二和步骤三,该实施例步骤二中的1)与实施例五相同,不同之处在于步骤二中的2)和步骤三。

[0151] 2)喷涂粘结层

[0152] 喷涂粘结层的主要工艺参数:电压40V,电流550A,主要气体Ar流量40L/min,H<sub>2</sub>流量10L/min,送粉率20g/min,火焰喷口与基体的距离110mm,基体预热温度500℃,喷涂时间20min。所用的设备为GP-80型低压等离子喷涂设备。

[0153] 步骤三:在粘结层上喷涂陶瓷层

[0154] 1)制备第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[0155] 采用化学共沉淀-煅烧法、高温固相合成等方法合成第一陶瓷层粉末YSZ和第二陶瓷层粉末(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>后,经雾化造粒后过筛得到大气等离子喷涂法所用的第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层粉末(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的喷涂用的粉末。

[0156] 2)在粘结层上依次喷涂第一陶瓷层YSZ和第二陶瓷层(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

[0157] 喷涂第一陶瓷层YSZ的主要工艺参数为:喷涂电压50V,电流600A,主要气体Ar流量40L/min,H<sub>2</sub>流10L/min,送粉率30g/min,火焰喷口与基体的距离110mm,基体预热温度500℃,喷涂时间20min。喷涂第二陶瓷层(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的主要工艺参数与喷涂第一陶瓷层YSZ的工艺参数相同。喷涂陶瓷层所用的设备为配备有9MB喷枪和4MP送粉器的瑞士Sulter Metco7M型大气等离子喷涂设备。

[0158] 上述工艺制备的热障涂层(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ/BC粘结层厚度70μm,第一陶瓷层厚度100μm,第二陶瓷层厚度100μm。

[0159] 将CMAS(按照CaO:MgO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>(摩尔比)=33:9:13:45)粉末分别涂覆在上述工艺制备的涂层的陶瓷表层(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,涂覆的密度20mg/cm<sup>2</sup>,在1400℃进行CMAS热腐蚀试验。经过110h热腐蚀失效,而涂层TC2 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过62h失效。掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的双陶瓷层热障涂层的CMAS腐蚀寿命较未掺杂Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的涂层寿命提高了约75%。将上述大气等离子喷涂法制备得到的热障涂层(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/YSZ/BC置于热端温度1350~1450℃,冷

端温度1250~1300℃的条件下,保温5min,再使用压缩的空气将其在90s内冷却到室温,以此来热冲击实验。上述工艺制备涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过815次热冲击失效,而涂层TC2 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经过398次失效。热障涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的热循环寿命较涂层TC2 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC提高2倍多。

[0160] 采用CMAS耦合作用下的高温燃气自动热循环模拟装置,对大气等离子喷涂法喷涂得到的涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC进行寿命评估,采用上述热冲击实验的工艺参数,其中CMAS喷涂时间为5s。研究表明,在CMAS作用下,涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC经历了487次热循环后失效,而涂层TC2 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的热循环寿命224次,涂层的热冲击TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC的热循环寿命为160次。热障涂层TC2(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC的在CMAS耦合作用下的热循环寿命较涂层TC2 Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TC1 YSZ/BC和涂层TC(Gd<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/BC分别提高了2倍多和3倍多。

[0161] 本发明公开和提出的一种抗CMAS腐蚀耐超高温的长寿命热障涂层及其制备方法,本领域技术人员可通过借鉴本文内容,适当改变条件路线等环节实现,尽管本发明的方法和制备技术已通过较佳实施例子进行了描述,相关技术人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和技术路线进行改动或重新组合,来实现最终的制备技术。特别需要指出的是,所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,他们都被视为包括在本发明精神、范围和内容中。

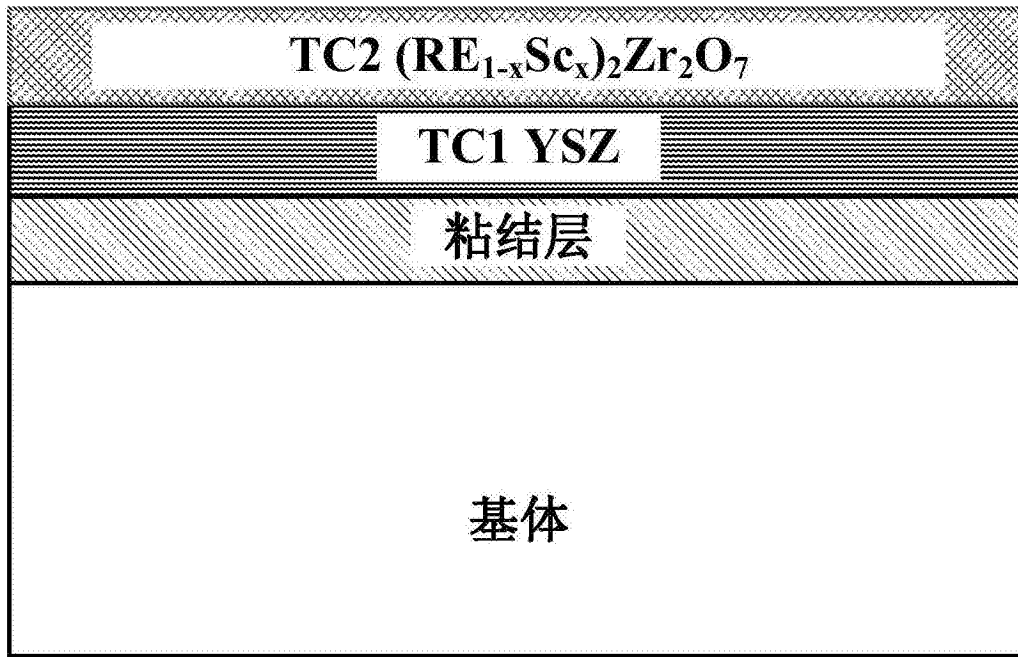


图1

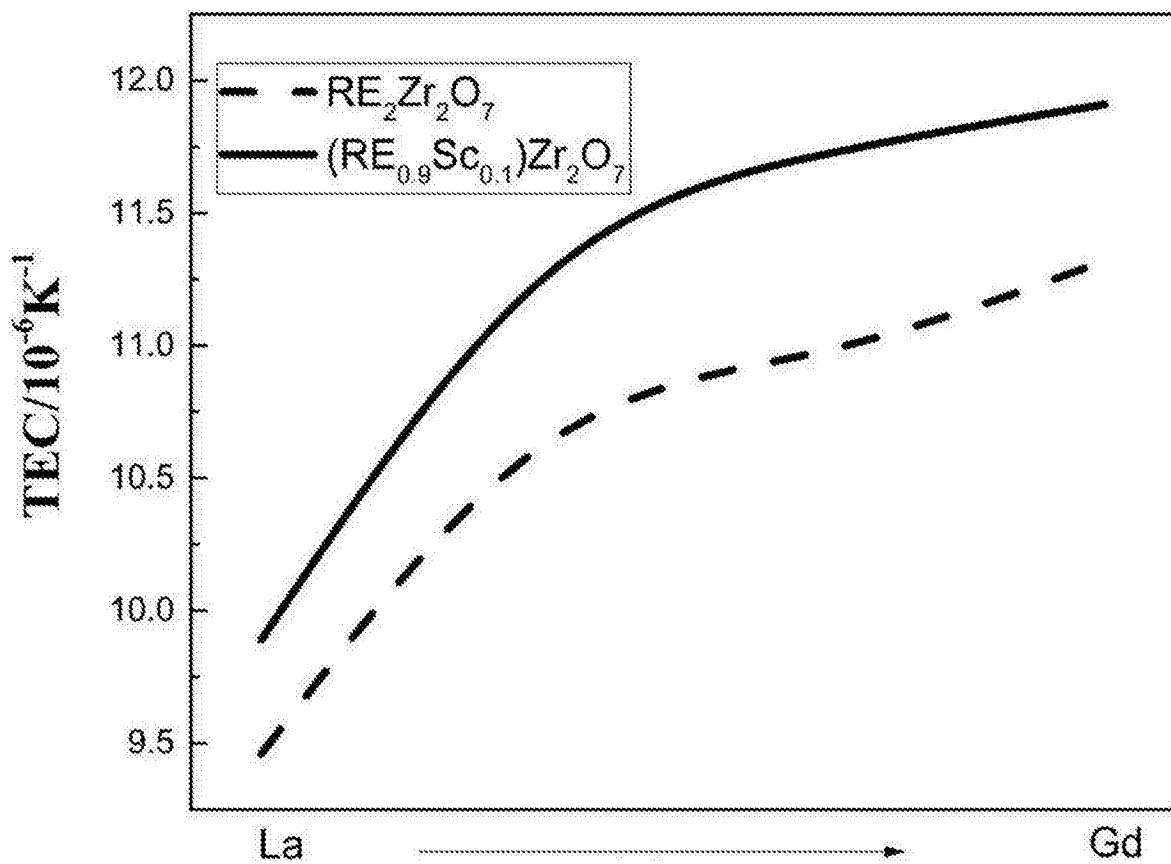


图2



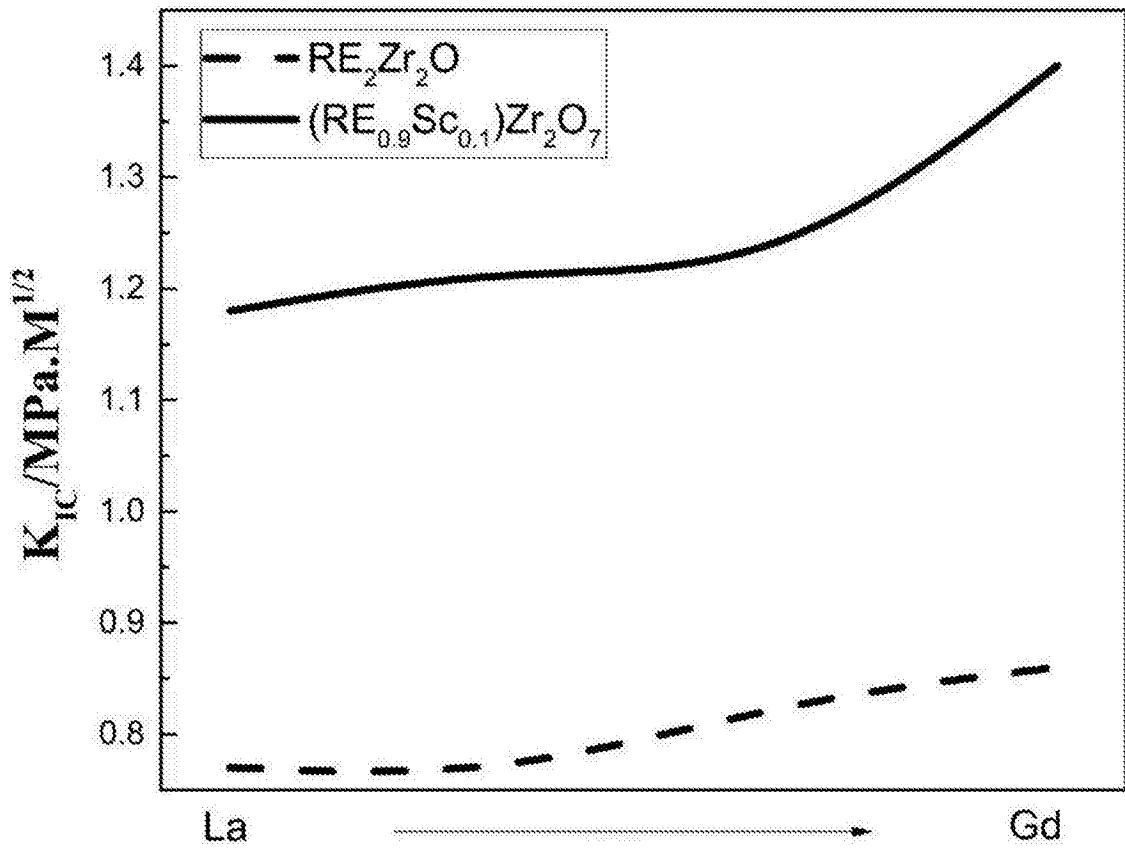


图3

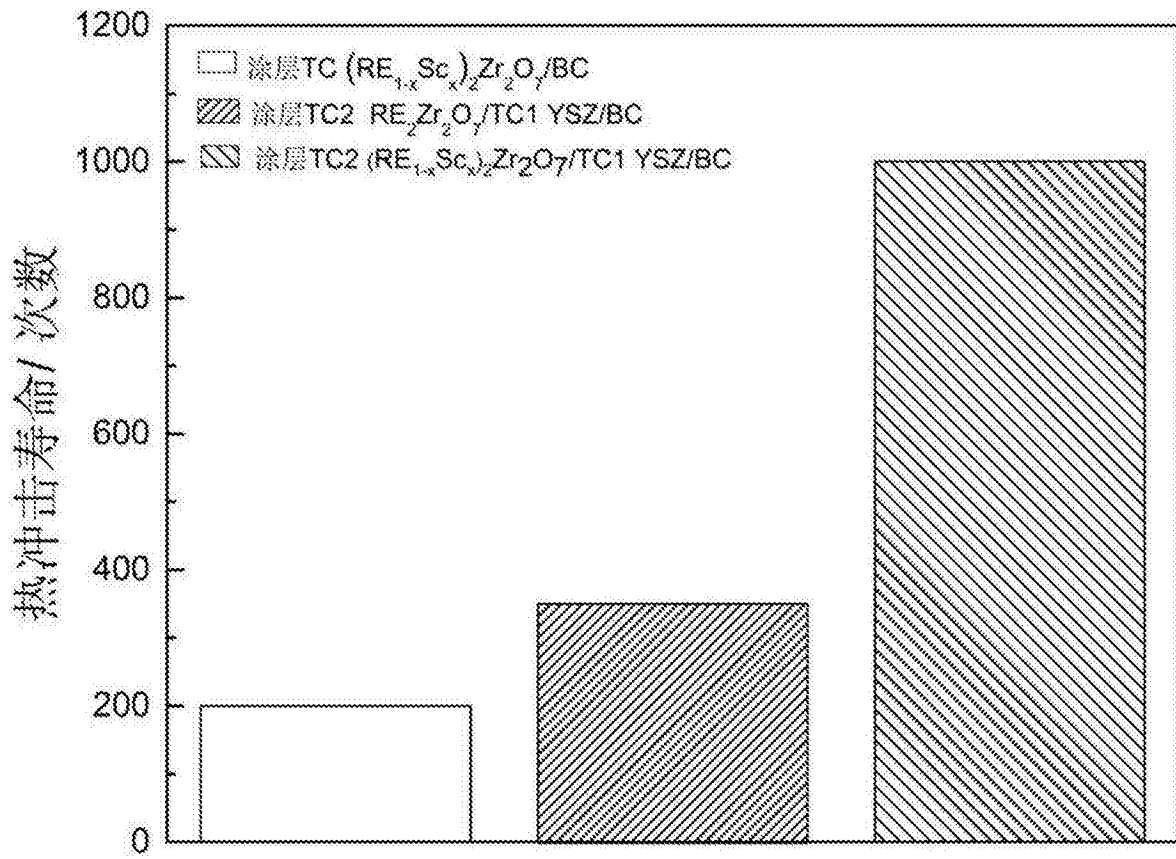


图4

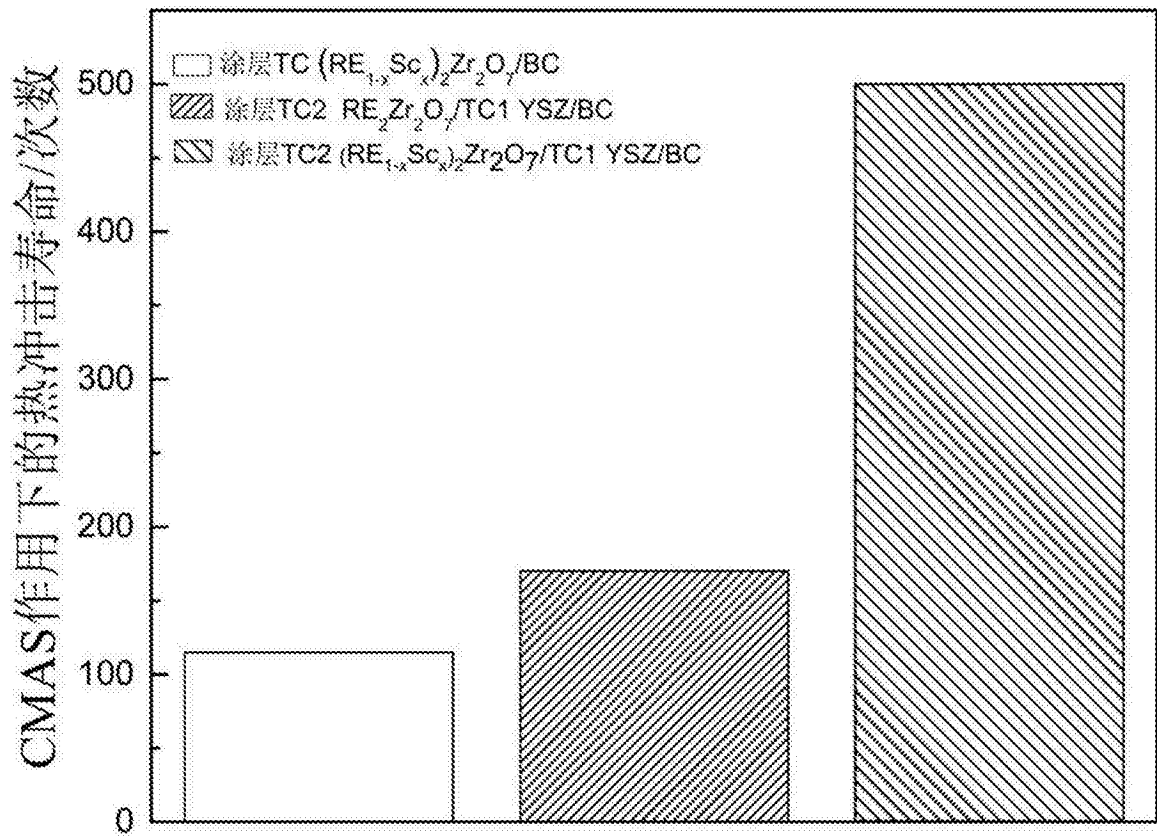


图5