



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106435446 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610961456.3

(22)申请日 2016.11.04

(71)申请人 哈尔滨理工大学

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学  
府路52号哈尔滨理工大学

(72)发明人 汤卉 董鹏展 王文雪 邵璇  
吕杨

(74)专利代理机构 哈尔滨东方专利事务所  
23118

代理人 陈晓光

(51)Int.Cl.

G23C 4/134(2016.01)

G23C 4/11(2016.01)

G23C 4/08(2016.01)

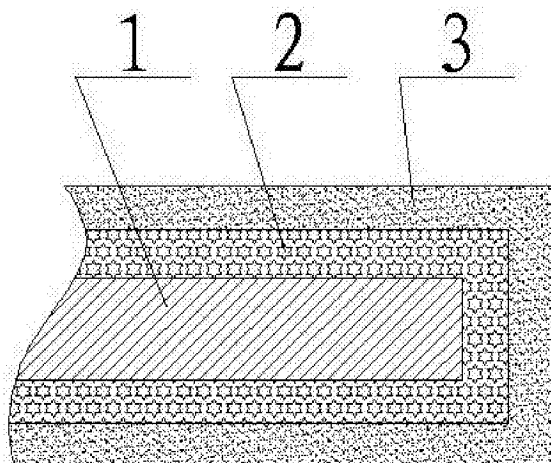
权利要求书2页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

等离子热喷涂法制备的CYSZ热障涂层及制备方法

(57)摘要

一种等离子热喷涂法制备的热障涂层及制备方法。由于飞机发动机热端组件的工作温度可高达1350℃,因此需要用到许多先进结构材料制备热障涂层(TBCs)来冷却发动机热端组件。一种等离子热喷涂法制备的热障涂层,其组成包括:高温合金基体、Ni/Al粘结层和纳米CYSZ陶瓷热障涂层,所述的高温合金基体(1)表面连接Ni/Al粘结层(2),所述的Ni/Al粘结层连接纳米CYSZ陶瓷热障涂层(3)。本发明申请涉及喷涂防护与发动机热防护领域,特别应用于等离子热喷涂法制备的热障涂层及制备方法。



1. 一种等离子热喷涂法制备的CYSZ热障涂层,其组成包括:高温合金基体、Ni/Al粘结层和纳米CYSZ陶瓷热障涂层,其特征是:所述的高温合金基体表面连接Ni/Al粘结层,所述的Ni/Al粘结层连接纳米CYSZ陶瓷热障涂层。

2. 根据权利要求1所述的等离子热喷涂法制备的CYSZ热障涂层,其特征是:所述的高温合金基体表面需采用24目白刚玉砂,进行喷砂处理,使基体表面粗糙度 $\geq 4\mu\text{m}$ ,再喷涂连接Ni/Al粘结层,所述的喷涂Ni/Al粘结层和所述的喷涂纳米CYSZ陶瓷热障涂层的厚度分别为 $100\mu\text{m}$ 和 $200\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的等离子热喷涂法制备的CYSZ热障涂层,其特征是:所述的高温合金基体即为发动机热端组件,其材质为35Cr<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>MoA合金结构钢。

4. 根据权利要求1或2或3所述的等离子热喷涂法制备的CYSZ热障涂层,其特征是:所述的Ni/Al粘结层材料为450NS镍铝粉末(80 %Ni和20 %Al)。

5. 根据权利要求1或2或3所述的等离子热喷涂法制备的CYSZ热障涂层,其特征是:所述的纳米CYSZ陶瓷热障涂层的材质为:以ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O为原料,以NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O作沉淀剂,以PEG-6000作分散剂,经水浴搅拌、陈化、抽滤、水洗醇洗、混合沉淀等工序处理,再经研磨、干燥处理,将得到的物质与氢氧化物混合后经煅烧,得CYSZ复合纳米粉;将CYSZ复合纳米粉加入粘合剂PVA和去离子水,进行球磨,再通过喷雾造粒团聚成球形粉末,对造粒后的球形粉末干燥,脱去PVA,过筛;采用等离子喷涂设备,在合金钢(35Cr<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>MoA)基体上喷涂粘结层(450NS镍铝粉)和造粒后的CYSZ陶瓷复合纳米粉,得到纳米CYSZ陶瓷热障涂层。

6. 根据权利要求5所述的等离子热喷涂法制备的CYSZ热障涂层的制备方法,所述的纳米CYSZ陶瓷热障涂层的制备方法又分为如下步骤:

(1) 共沉淀法制备纳米CYSZ(Ce/Y共稳定ZrO<sub>2</sub>)陶瓷复合纳米粉

以ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O为原料,以NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O作沉淀剂,以PEG-6000作分散剂,基于共沉淀法确定盐溶液浓度为0.5 mol/L,制备溶液;掺杂Y含量及分散剂PEG的添加量根据制备的Y稳定ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉末结论,Y含量为7.5 mol%,PEG的添加量为3 wt%,煅烧时间为4 h,NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O的量依沉淀所需pH值为准;Ce加入量为1 mol%,盐溶液pH值为10,反应温度为75 °C时,煅烧温度为500 °C。

(2) 对纳米CYSZ陶瓷复合纳米粉喷雾造粒制备

根据确定的最佳工艺参数制备纳米CYSZ陶瓷粉末,取的规定量的纳米CYSZ陶瓷粉末,加入1-2 % PVA和陶瓷粉等量去离子水,放入球磨机中球磨24 h或48 h,再通过喷雾造粒机进行造粒,让粉体在粘合剂的作用下团聚成球形,增加粉体的流动性,再将造粒好的纳米CYSZ陶瓷粉末经过1100 °C的热处理1 h,使粘合剂PVA完全挥发排除其影响,以提高纳米颗粒的强度;将热处理的纳米CYSZ陶瓷粉过250目和500目筛子,筛分出可用于等离子喷涂的粉粒,粒径在20-60 $\mu\text{m}$ 范围。

(3) 等离子喷涂法制备纳米CYSZ陶瓷热障涂层

采用等离子喷涂设备,在合金钢基体上喷涂粘结层和陶瓷层;由于基体表面存在油污和杂质,喷涂前先用丙酮进行清洗,再对基体表面喷砂,增加基体表面粗糙度,也提高涂层与基体的结合,喷砂材料为24目白刚玉砂,喷砂压力0.2-0.6MPa,喷砂距离100-300mm,最终基体表面粗糙度 $\geq 4\mu\text{m}$ ;然后将高温合金基体放在等离子喷涂设备上,将纳米CYSZ陶瓷粉末

放入送粉器中,采用外部垂直送粉,进行等离子喷涂,工艺参数:电流600-650A、电压68-70V、喷涂距离100-120mm、Ar气压力75-78psi、H<sub>2</sub>压力50-53psi、送粉气压力3.5±0.2Bar、送粉速率15-20g/min;喷涂粘结层和陶瓷层的厚度分别为100μm和200μm。

## 等离子热喷涂法制备的CYSZ热障涂层及制备方法

### [0001] 技术领域:

本发明涉及一种喷涂防护与发动机热防护领域,尤其涉及一种等离子热喷涂法制备的热障涂层及制备方法。

### [0002] 背景技术:

由于飞机发动机热端组件的工作温度可高达1350 °C,因此需要用到许多先进结构材料制备热障涂层(TBCs)来冷却发动机热端组件;热障涂层把热端组件从大量持续的热负荷中隔离出来,使负载合金与涂层表面之间存在可承受的温差;因此,热障涂层应具有较高的相稳定性避免由相变引起体积变化、较低的热导率以保护基体免受高温侵蚀、较好的热震性能以延长涂层使用寿命;目前,等离子喷涂制备YSZ涂层的研究在很多文献中都有记载,但对采用共沉淀法制备CeO<sub>2</sub>稳定YSZ(CYSZ)纳米陶瓷粉末并大气等离子喷涂成热障涂层的研究却很少。

### [0003] 发明内容:

本发明的目的是提供一种等离子热喷涂法制备的热障涂层及制备方法。

### [0004] 上述的目的通过以下的技术方案实现:

一种等离子热喷涂法制备的热障涂层,其组成包括:高温合金基体、Ni/Al粘结层和纳米CYSZ陶瓷热障涂层,所述的高温合金基体表面连接Ni/Al粘结层,所述的Ni/Al粘结层连接纳米CYSZ陶瓷热障涂层。

[0005] 所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层,所述的高温合金基体表面需采用24目白刚玉砂,进行喷砂处理,使基体表面粗糙度 $\geq 4\mu\text{m}$ ,再喷涂连接Ni/Al粘结层,所述的喷涂Ni/Al粘结层和所述的喷涂纳米CYSZ陶瓷热障涂层的厚度分别为100 $\mu\text{m}$ 和200 $\mu\text{m}$ 。

[0006] 所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层,所述的高温合金基体即为发动机热端组件,其材质为35Cr<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>MoA合金结构钢。

[0007] 所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层,所述的Ni/Al粘结层材料为450NS镍铝粉末(80 %Ni和20 %Al)。

[0008] 所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层,所述的纳米CYSZ陶瓷热障涂层的材质为:以ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O为原料,以NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O作沉淀剂,以PEG-6000作分散剂,经水浴搅拌、陈化、抽滤、水洗醇洗、混合沉淀等工序处理,再经研磨、干燥处理,将得到的物质与氢氧化物混合后经煅烧,得CYSZ复合纳米粉;将CYSZ复合纳米粉加入粘合剂PVA和去离子水,进行球磨,再通过喷雾造粒团聚成球形粉末,对造粒后的球形粉末干燥,脱去PVA;采用等离子喷涂设备,在合金钢(35Cr<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>MoA)基体上喷涂粘结层(450NS镍铝粉)和造粒后的CYSZ陶瓷复合纳米粉,得到纳米CYSZ陶瓷热障涂层。

[0009] 所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层的制备方法,所述的纳米CYSZ陶瓷热障涂层的制备方法又分为如下步骤:

#### (1) 共沉淀法制备纳米CYSZ(Ce/Y共稳定ZrO<sub>2</sub>)陶瓷复合纳米粉

以ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O为原料,以NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O作沉淀剂,以PEG-6000作分散剂,基于共沉淀法确定盐溶液浓度为0.5 mol/L,制备溶液;掺杂Y含量及分散剂

PEG的添加量根据制备的Y稳定ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉末结论:Y含量为7.5 mol%,PEG的添加量为3 wt%,煅烧时间为4 h,NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O的量依沉淀所需pH值为准;Ce加入量为1 mol%,盐溶液pH值为10,反应温度为75 °C时,煅烧温度为500 °C。

[0010] (2) 对纳米CYSZ陶瓷复合纳米粉喷雾造粒制备

根据确定的最佳工艺参数制备纳米CYSZ陶瓷粉末,取一定量的纳米CYSZ陶瓷粉末,加入1-2 % PVA和陶瓷粉等量去离子水,放入球磨机中球磨24 h或48 h,再通过喷雾造粒机进行造粒,让粉体在粘合剂的作用下团聚成球形,增加粉体的流动性,再将造粒好的纳米CYSZ陶瓷粉末经过1100 °C的热处理1 h,使粘合剂PVA完全挥发排除其影响,以提高纳米颗粒的强度;将热处理的纳米CYSZ陶瓷粉过250目和500目筛子,筛分出可用于等离子喷涂的粉粒,粒径在20-60μm范围。

[0011] (3) 等离子喷涂法制备纳米CYSZ陶瓷热障涂层

采用等离子喷涂设备,在合金钢基体上喷涂粘结层和陶瓷层;由于基体表面存在油污和杂质,喷涂前先用丙酮进行清洗,再对基体表面喷砂,增加基体表面粗糙度,也提高涂层与基体的结合,喷砂材料为24目白刚玉砂,喷砂压力0.2-0.6MPa,喷砂距离100-300mm,最终基体表面粗糙度要≥4μm;然后将高温合金基体放在等离子喷涂设备上,将纳米CYSZ陶瓷粉末放入送粉器中,采用外部垂直送粉,进行等离子喷涂,工艺参数:电流600-650A、电压68-70V、喷涂距离100-120mm、Ar气压力75-78psi、H<sub>2</sub>压力50-53psi、送粉气压力3.5±0.2Bar、送粉速率15-20g/min;喷涂粘结层和陶瓷层的厚度分别为100μm和200μm。

[0012] 本发明的有益效果:

1. 本发明的热障涂层,使用纳米CYSZ陶瓷热障涂层的优点是:增加发动机的功率密度,燃料效率,并提高发动机的安全可靠性能。

[0013] 本发明的热障涂层,使用纳米CYSZ陶瓷层材料,其熔点达2700 °C;热导率为1.29W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,低热导率,可提高陶瓷层隔热性能,热膨胀系数为11×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup>,可以减少金属基体与陶瓷层之间热膨胀系数不匹配产生的应力;其低密度(6.4 g/cm<sup>3</sup>)可以减轻发动机质量;低弹性模量可以减少热应力;较高硬度(1350.8 HV)使得CYSZ热障涂层具有优良的耐磨性与耐腐蚀性,高的抗热震性使得CYSZ具有优异的热稳定性,更适合发动机热端部件高温环境的应用。

[0014] 本发明的热障涂层,目的是用共沉淀法制备CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共稳定的CYSZ纳米陶瓷粉末,再对CYSZ纳米粉喷雾造粒后,采用等离子喷涂技术方法制备纳米CYSZ陶瓷热障涂层,将稀土材料与纳米材料独有的特点与热障涂层材料相结合,通过研究得到热障涂层微观组织与宏观性能之间的关系,使CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共稳定的CYSZ热障涂层很好地应用于工作温度不断提高的发动机热端部件。

[0015] 附图说明:

附图1是本发明的结构示意图。

[0016] 附图2是本发明的制备纳米陶瓷粉末的工艺路线图。

[0017] 附图3是本发明的纳米CYSZ陶瓷粉末喷雾造粒工艺流程图。

[0018] 图中:1 — 高温合金基体;2 — Ni/Al粘结层;3 — 纳米CYSZ陶瓷热障涂层。

[0019] 具体实施方式:

实施例1:

一种等离子热喷涂法制备的热障涂层,其组成包括:高温合金基体、Ni/Al粘结层和纳米CYSZ陶瓷热障涂层,所述的高温合金基体1表面连接Ni/Al粘结层2,所述的Ni/Al粘结层连接纳米CYSZ陶瓷热障涂层3。

[0020] 实施例2:

根据权利要求1所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层,所述的高温合金基体表面需采用24目白刚玉砂,进行喷砂处理,使基体表面粗糙度 $\geq 4\mu\text{m}$ ,再喷涂连接Ni/Al粘结层,所述的喷涂Ni/Al粘结层和所述的喷涂纳米CYSZ陶瓷热障涂层的厚度分别为 $100\mu\text{m}$ 和 $200\mu\text{m}$ 。

[0021] 实施例3:

根据权利要求1所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层,所述的高温合金基体即为发动机热端组件,其材质为35Cr<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>MoA合金结构钢。

[0022] 实施例4:

根据权利要求1所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层,其特征是:所述的Ni/Al粘结层材料为450NS镍铝粉末(80 %Ni和20 %Al)。

[0023] 实施例5:

根据权利要求1所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层,所述的纳米CYSZ陶瓷热障涂层的材质为:以ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O为原料,以NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O作沉淀剂,以PEG-6000作分散剂,经水浴搅拌、陈化、抽滤、水洗醇洗、混合沉淀等工序处理,再经研磨、干燥处理,将得到的物质与氢氧化物混合后经煅烧,得CYSZ复合纳米粉;将CYSZ复合纳米粉加入粘合剂PVA和去离子水,进行球磨,再通过喷雾造粒团聚成球形粉末,对造粒后的球形粉末干燥,脱去PVA;采用等离子喷涂设备,在合金钢(35Cr<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub>MoA)基体上喷涂粘结层(450NS镍铝粉)和造粒后的CYSZ陶瓷复合纳米粉,得到纳米CYSZ陶瓷热障涂层。

[0024] 实施例6:

根据权利要求5所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层的制备方法,所述的纳米CYSZ陶瓷热障涂层的制备方法又分为如下步骤:

(1) 共沉淀法制备纳米CYSZ(Ce/Y共稳定ZrO<sub>2</sub>)陶瓷复合纳米粉

以ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O为原料,以NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O作沉淀剂,以PEG-6000作分散剂,基于共沉淀法确定盐溶液浓度为0.5 mol/L,制备溶液;掺杂Y含量及分散剂PEG的添加量根据制备的Y稳定ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉末结论,Y含量为7.5 mol%,PEG的添加量为3 wt%,煅烧时间为4 h,NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O的量依沉淀所需pH值为准,Ce加入量为1 mol%,盐溶液pH值为10,反应温度为75 °C时,煅烧温度为500 °C,所述的制备步骤见附图2。

[0025] (2) 对纳米CYSZ陶瓷复合纳米粉喷雾造粒制备

由于共沉淀法制备的纳米CYSZ陶瓷粉末不适用等离子喷涂,因为粉末较轻,流动性不好;将纳米CYSZ陶瓷粉末进行喷雾造粒后,造粒粉末的球形度好、流动性好、粒径分布窄,才能用于等离子喷涂;根据前述确定的最佳工艺参数制备纳米CYSZ陶瓷粉末,取一定量的纳米CYSZ陶瓷粉末,加入1-2 % PVA和等量去离子水,放入球磨机中球磨24 h或48 h,再通过喷雾造粒机进行造粒,让粉体在粘合剂的作用下团聚成球形,增加粉体的流动性,再将造粒好的纳米CYSZ陶瓷粉末经过1100 °C的热处理1 h,使粘合剂PVA完全挥发排除其影响,以提高纳米颗粒的强度,将热处理后的纳米CYSZ陶瓷粉过250目和500目筛子,筛分出可用于等离子喷涂的粉粒,粒径在20-60 $\mu\text{m}$ 范围,所述的制备步骤见附图3。

**[0026] (3) 等离子喷涂法制备纳米CYSZ陶瓷热障涂层**

采用等离子喷涂设备,在合金钢基体上喷涂粘结层和陶瓷层;由于基体表面存在油污和杂质,喷涂前先用丙酮进行清洗,再对基体表面喷砂,增加基体表面粗糙度,也提高涂层与基体的结合,喷砂材料为24目白刚玉砂,喷砂压力0.2-0.6MPa,喷砂距离100-300mm,最终基体表面粗糙度要大于(或等于)4 $\mu\text{m}$ ;然后将高温合金基体放在等离子喷涂设备上,将纳米CYSZ陶瓷粉末放入送粉器中,采用外部垂直送粉,进行等离子喷涂,工艺参数:电流600-650A、电压68-70V、喷涂距离100-120mm、Ar气压力75-78psi、H<sub>2</sub>压力50-53psi、送粉气压力3.5 $\pm$ 0.2Bar、送粉速率15-20g/min;喷涂粘结层和陶瓷层的厚度分别为100 $\mu\text{m}$ 和200 $\mu\text{m}$ 。

**[0027] 实施例7:**

根据权利要求5所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层的制备方法,所述的热障涂层的显微硬度随涂层中纳米CeO<sub>2</sub>含量的增加不断增加,Ce含量为15 mol%涂层显微硬度最大,达到1350.8 HV,高于未加入纳米CeO<sub>2</sub>的涂层922.9 HV。

**[0028] 实施例8:**

根据权利要求5所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层的制备方法,其所述的热障涂层,未加入纳米CeO<sub>2</sub>时涂层结合强度最低,加入纳米CeO<sub>2</sub>后,涂层结合强度明显提高,Ce含量为1 mol%的涂层结合强度最好,达到 51 MPa。

**[0029] 实施例9:**

根据权利要求5所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层的制备方法,其所述的热障涂层的Ce含量为1 mol%的陶瓷涂层热导率最低,达到1.29 W $\cdot$ m<sup>-1</sup> $\cdot$ K<sup>-1</sup>。CeO<sub>2</sub>的加入可以使ZrO<sub>2</sub>陶瓷粉末在等离子喷涂过程中更好地熔化,涂层组织致密,降低了YSZ涂层的大孔隙数量,使涂层形成细小网状微裂纹,降低热导率,提高隔热性能。

**[0030] 实施例10:**

根据权利要求5所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层的制备方法,在所述的热障涂层中加入CeO<sub>2</sub>的陶瓷涂层,其热震性能要明显优于未加入CeO<sub>2</sub>的陶瓷涂层,其中Ce含量为1 mol%涂层平均热震次数最高,为84次;加入CeO<sub>2</sub>的涂层属于短裂纹开裂状态,热震失稳过程慢,含有CeO<sub>2</sub>的涂层在粘结层与陶瓷层界面处形成的TGO较薄,热震性能有所提高。

**[0031] 实施例11:**

根据权利要求5所述的等离子热喷涂法制备的热障涂层的制备方法,当所述的热障涂层进行热震循环后两种涂层表面晶粒发生纵向生长,这是因为陶瓷层与粘结层的热导率不同,热量沿纵向传递较快,造成涂层晶粒在纵向上存在较大的温度梯度,内外熔化状态不同。并且热震循环后,未加入涂层表面纵向生长的晶粒数量要明显多于1 mol%涂层,这是因为CeO<sub>2</sub>的加入可以抑制热循环过程中晶粒生长,Ce<sup>4+</sup>进入ZrO<sub>2</sub>晶格后引起晶格畸变,使晶粒更加稳定,减少由晶粒长大产生的应力引起涂层出现裂纹导致涂层剥落,说明CeO<sub>2</sub>的加入较好的提高涂层的热震性能。

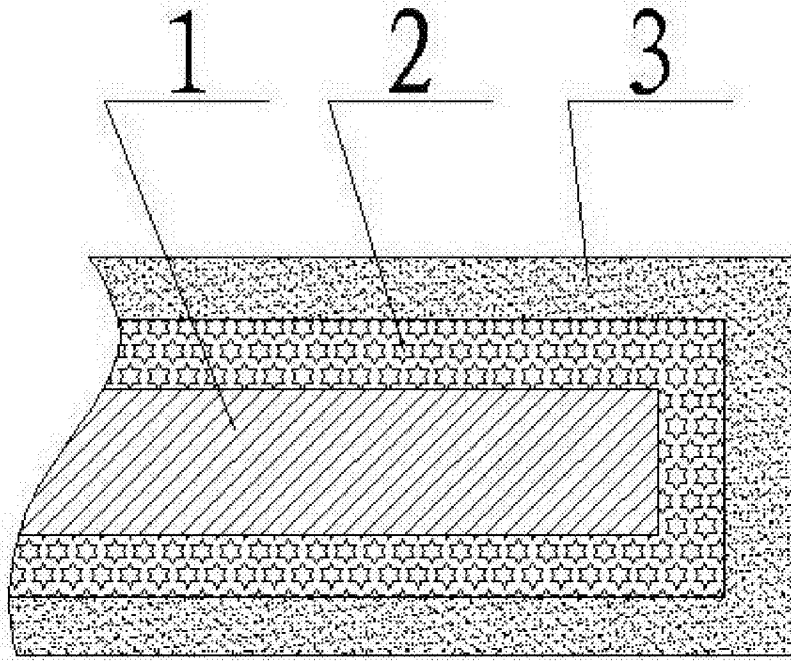


图1



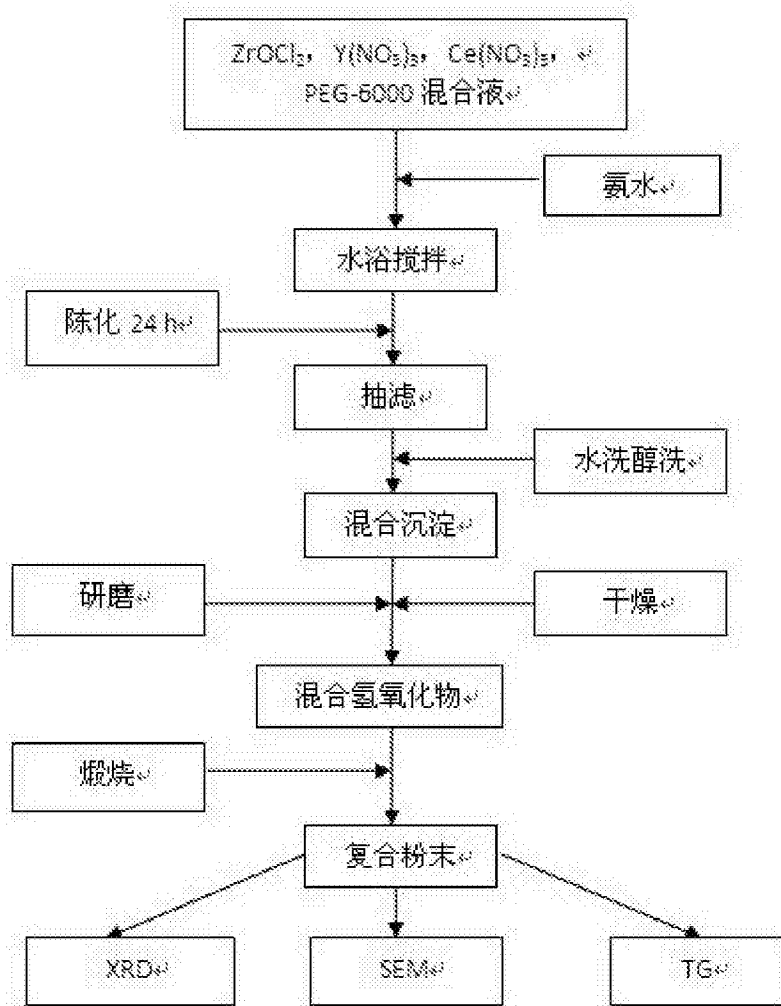


图2

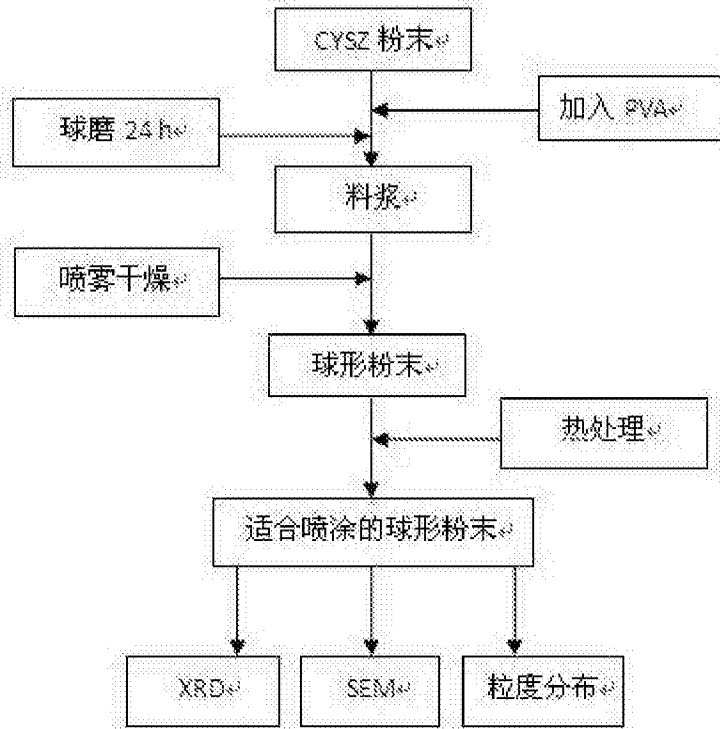


图3