

(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 9 月 3 日 (03.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/173151 A1

(51) 国际专利分类号:
C23C 4/11 (2016.01) *C04B 35/50* (2006.01)
C23C 4/134 (2016.01) *C04B 35/505* (2006.01)
C04B 35/10 (2006.01) *B22F 9/14* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/119990

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 21 日 (21.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

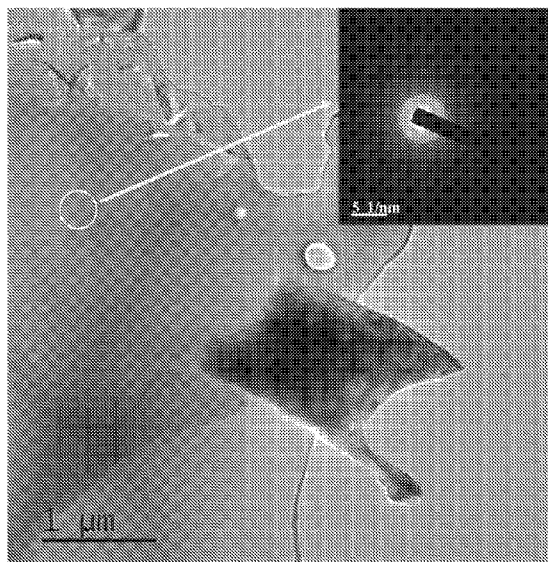
(30) 优先权:
201910143274.9 2019 年 2 月 26 日 (26.02.2019) CN

(71) 申请人: 中国科学院上海硅酸盐研究所
(SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE
ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国上海市
长宁区定西路 1295 号, Shanghai 200050 (CN)。

(72) 发明人: 杨凯 (YANG, Kai); 中国上海市长宁区
定西路 1295 号, Shanghai 200050 (CN)。 荣建
(RONG, Jian); 中国上海市长宁区定西路 1295 号,
Shanghai 200050 (CN)。 庄寅 (ZHUANG, Yin); 中
国上海市长宁区定西路 1295 号, Shanghai 200050
(CN)。 倪金星 (NI, Jinxing); 中国上海市长宁
区定西路 1295 号, Shanghai 200050 (CN)。 盛靖
(SHENG, Jing); 中国上海市长宁区定西路 1295
号, Shanghai 200050 (CN)。 邵芳 (SHAO, Fang);
中国上海市长宁区定西路 1295 号, Shanghai
200050 (CN)。 赵华玉 (ZHAO, Huayu); 中国上
海市长宁区定西路 1295 号, Shanghai 200050
(CN)。 陶顺衍 (TAO, Shunyan); 中国上海市长
宁区定西路 1295 号, Shanghai 200050 (CN)。 丁
传贤 (DING, Chuanxian); 中国上海市长宁区定
西路 1295 号, Shanghai 200050 (CN)。

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING AMORPHOUS OXIDE CERAMIC COMPOSITE COATING SIMULTANEOUSLY
HAVING TOUGHNESS, THERMAL CONDUCTIVITY AND HIGH-TEMPERATURE STRUCTURAL STABILITY

(54) 发明名称: 强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层制备方法



(57) **Abstract:** Disclosed is a method for preparing an amorphous oxide ceramic composite coating simultaneously having toughness, thermal conductivity and high-temperature structural stability, wherein the amorphous oxide ceramic composite coating is an Al₂O₃-YAG amorphous ceramic coating. The preparation method comprises: (1) mixing an Al₂O₃ powder with a Y₂O₃ powder to obtain an Al₂O₃/Y₂O₃ mixed powder; (2) subjecting the obtained Al₂O₃/Y₂O₃ mixed powder to heat treatment at 1400°C to 1600°C to obtain an Al₂O₃/YAG composite powder; and (3) spray coating the obtained Al₂O₃/YAG composite powder onto a surface of a substrate by means of thermal spraying to obtain the Al₂O₃-YAG amorphous ceramic coating.

(57) **摘要:** 本发明涉及强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层制备方法, 所述非晶氧化物陶瓷复合涂层为 Al₂O₃-YAG 非晶陶瓷涂层, 所述制备方法包括: (1) 将 Al₂O₃ 粉末和 Y₂O₃ 粉末混合, 得到 Al₂O₃/Y₂O₃ 混合粉体; (2) 将所得 Al₂O₃/Y₂O₃ 混合粉体在 1400~1600°C 下热处理后, 得到 Al₂O₃/YAG 复合粉体; (3) 采用热喷涂将所得 Al₂O₃/YAG 复合粉体喷涂在基材表面, 得到所述 Al₂O₃-YAG 非晶陶瓷涂层。

图 7



(74) 代理人: 上海瀚桥专利代理事务所 (普通合伙)
(HANQIAO PATENT); 中国上海市浦东新区东方
路69号2108室, Shanghai 200120 (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,
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))。

强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷 复合涂层制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层的制备方法，属于陶瓷涂层技术领域。

背景技术

[0002] 高PV值（P是接触压强，V是摩擦速率）条件下的材料摩擦磨损（常伴随高温、强氧化、大热冲击）是决定航天及航空发动机、空间飞行器和高端泵阀等机械系统服役可靠性及寿命的关键因素。苛刻工程应用工况要求摩擦材料应具有高硬度、高强韧性、耐高温、抗氧化、耐磨损和良好的抗热冲击性能，以保证高可靠及长寿命服役等。但是，现有单一结构材料不能满足以上特殊工况要求。研究表明：高强耐热金属表面制备陶瓷涂层是提高基底材料耐磨损、耐高温、耐热冲击和抗氧化等性能的重要途径。

[0003] 高PV值磨损条件下，陶瓷涂层需要承受大的压力、高的摩擦速率及由此而产生的高摩擦热（摩擦接触表面最高温度接近甚至超过1000℃）、剧烈的热冲击。面对上述服役工况，传统碳化物和氮化物陶瓷材料均不适合。WC/Co涂层虽显示优良的耐磨抗蚀特性，但其可靠服役温度低于500℃；SiC和Si₃N₄陶瓷无法通过热喷涂工艺制备涂层；ZrC、B₄C和BN等陶瓷的热膨胀系数较低，与金属基底的匹配性差，涂层难以承受高低温冲击。氧化物陶瓷（如Al₂O₃、Cr₂O₃、ZrO₂和TiO₂）具有耐磨损、耐高温、抗氧化和较高热膨胀系数等特点，作为热喷涂涂层应用于高PV值苛刻磨损工况具有较好的潜力。然而，氧化物陶瓷韧性较低，裂纹敏感性强，制约了其扩大应用。高PV值条件下磨损导致摩擦产生的热量骤增，涂层与金属基底之间由于热膨胀系数差异引起的热应力显著增大，这要求涂层应具有良好的高温微结构稳定性和断裂韧性；较高的涂层热导率有利于耗散摩擦热，减小热应力，提高其耐磨性能，涂层导热性能将成为影响其耐磨性能的重要因素。

[0004] 在常见的氧化物耐磨陶瓷材料中， Al_2O_3 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热导率为 $36\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)的导热性能优于 Cr_2O_3 、 ZrO_2 和 TiO_2 。热喷涂氧化物耐磨陶瓷涂层以 Al_2O_3 及其复合涂层的研究与应用居多。代表性改善 Al_2O_3 涂层的方法是以下几种：（1）提高基底沉积温度。提高沉积温度能够改善 Al_2O_3 单片层（splat）与基底以及单片层之间结合，从而改善了 Al_2O_3 涂层致密度、显微硬度、强韧性和热导率。但是，涂层中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相（热导率为 $1.6\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）仍为主晶相，沉积温度从 140°C 升高到 660°C ， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量仅从20%增加到26%，涂层强韧性和热导率改善效果有限（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相具有较好的热稳定性、力学和导热性能）；较高的沉积温度并不适合大部分金属基材表面制备陶瓷涂层。（2）干冰辅助沉积。采用干冰在线喷射技术使等离子体喷涂 Al_2O_3 涂层的结合强度提升30%（数值超过60MPa），气孔率从9.3%降低到6.8%，涂层内部残余压应力提高了近一倍，有利于抑制裂纹扩展，改善断裂韧性。但干冰的辅助沉积会大幅度降低沉积温度，加大冷却速率，不仅减少有效的单片层之间界面结合，且增加非晶相的引入，导致涂层高温力学性能下降。（3）激光重熔后处理。等离子体喷涂 Al_2O_3 涂层表面进行激光重熔可增加涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量，获得组织细密、低气孔率和高硬度的熔覆层，但熔覆层硬度沿厚度方向变化明显，微结构和力学性能一致性差，断裂韧性降低，残余内应力较大，苛刻磨损过程中易导致涂层开裂失效。（4）涂层微结构纳米化。细晶强韧化效应的纳米级 Al_2O_3 涂层显示较高的硬度与强韧性、较好的抗滑动与抗冲蚀磨损性能，且涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量可达到50%以上（利用液相等离子体喷涂新方法能够制备出纳米结构的纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相涂层）。然而，存在的问题是：①在高PV值苛刻磨损工况所产生高摩擦热服役环境下，纳米涂层微结构的长期稳定性差，涂层强韧性在高温、强热冲击条件下变化较大；②纳米涂层晶界较多，声子散射增强，良好导热性能难以获得。（5）涂层中添加金属相。在 Al_2O_3 涂层中添加金属相（如Al）改善了涂层的强韧性及热导率。为了进一步提高涂层韧性和导热性能以适应高PV值苛刻磨损条件，需要继续增加金属Al的含量。然而，过多的金属相与陶瓷相基体的界面结合性能较难控制，界面缺陷数量大幅增加，涂层硬度和强度下降较大，不利于其在苛刻磨损条件下服役。（6）与其它氧化物进行复合。① ZrO_2 （或 Y_2O_3 部

分稳定 ZrO_2 (YSZ)) 热导率低, 会使 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ 复合涂层导热性能明显下降, 在高PV值磨损条件下将积聚大量热量, 造成应力快速集中, 并导致涂层微裂纹迅速扩展, 降低涂层耐磨寿命。② TiO_2 导热性好, 和 Al_2O_3 能形成缺位固溶体, 改善涂层相界面结合性能、致密性和强韧性。然而, 存在的问题是, TiO_2 的加入使涂层高温蠕变阻力减小, 涂层高温力学性能会降低, 导致高PV值磨损条件下其耐磨性能及寿命下降。③利用 Cr_2O_3 的热导率随温度上升呈现正温度系数特征、晶体结构及固溶特性, 通过机械混合法制备复合粉料, 等离子体喷涂制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

复合涂层。利用部分固溶和异质形核使涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量增加, 复合涂层具有比单一 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 涂层较好的强韧性、导热性能和耐磨性能。为了进一步增强固溶效果, 使涂层中保留更多的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 需要采用纳米团聚粉末。然而, 这将会面临同样问题: 第一、纳米结构涂层晶界大幅增多, 声子散射明显增强, 涂层高导热性较难保证; 第二、高PV值苛刻磨损产生高摩擦热导致涂层中纳米晶粒长大, 涂层微结构及力学性能不稳定。(7) 非晶 Al_2O_3 基复合涂层。

以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶涂层为例, 利用热喷涂具有高热焓、陡的温度梯度及快速凝固的特点, 原位喷涂制备得到非晶复合陶瓷涂层。涂层结构致密, 气孔率较低, 层间界面结合较好, 非晶相主体部分含有较多的自由体积, 在变形时可以有效形成剪切带, 使其具有较高的断裂韧性; 非晶态结构的主体部分可以改善非晶复合陶瓷涂层的耐蚀性能; 同时, 涂层中弥散分布的少量纳米晶粒可以提高涂层的力学性能和耐磨性能。然而, 上述非晶陶瓷涂层, 以纳米 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉料为原料, 喷雾造粒获得可喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体, 原位喷涂制备非晶涂层存在以下两个问题: ①等离子体喷涂过程中, 原位获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶涂层中非晶相的比例变化幅度较大, 成分分布不均匀, 弥散分布的晶粒含量较多, 微结构稳定性、质量一致性控制较难; ②非晶相成分的玻璃化转变温度较低接近 500°C , 涂层在高温下服役, 其微结构稳定性难以保持, 而且晶化过程中伴随的体积变化会诱导涂层微裂纹的萌生与扩展, 降低涂层服役寿命。(8) 共晶 Al_2O_3 基复合涂层。非晶 Al_2O_3 基复合涂层经热处理后, 可获得共晶陶瓷涂层(如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 等体系), 共晶相形成三维互穿网络自锁结构, 相尺寸

很难长大，具有很好的高温微结构稳定性；同时，共晶复合陶瓷涂层的力学性能和导热性能大大提高，在高比压、高温、富氧、强腐蚀等苛刻工况下具有很好的应用前景。然而，存在的主要问题有两点：①要获得共晶 Al_2O_3 基复合涂层，需要的热处理温度都超过 1000°C ，除高温合金外，绝大部分金属基材都无法胜任如此高的热处理温度，因而，实际使用范围受到很大限制；②非晶陶瓷涂层经热处理获得共晶陶瓷涂层过程中，伴随体积的变化、与高热膨胀系数的高温合金基材之间存在很大的热应力，容易导致涂层开裂、剥落。

发明概述

技术问题

[0005] 以往 Al_2O_3 及其复合涂层研究存在的主要问题是：其一、传统研究针对较温和磨损工况，局限在涂层力学性能，忽视了大量摩擦热积聚及强热冲击应力等的特殊影响；其二、面向高PV值苛刻工况所产生高摩擦热服役环境下，涂层的高温力学性能与导热性能同时有效改善难以兼顾；其三、长时间高温、高应力严苛服役环境下，由于晶界蠕变、脱溶效应、扩散性相变等因素，导致涂层微结构稳定性难以维持，势必影响其导热、力学与耐磨性能；其四、非晶陶瓷涂层的非晶相含量变化幅度较大、玻璃化转变温度偏低，在高温下服役涂层微结构稳定性较差；其五、共晶陶瓷涂层在制备过程中需要很高的热处理温度，且涂层在热处理过程中易出现开裂、剥落现象。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 针对上述现有技术存在的缺点，本发明的目的在于提供一种强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层制备方法，使涂层能够在高PV值、高温、强氧化、宽温域热冲击、腐蚀等严苛服役环境下获得长寿命和高可靠服役，兼顾涂层的高温力学性能和导热性能，提高涂层的非晶相含量、成分分布均匀性、玻璃化转变温度、高温微结构稳定性、层间界面结合等。本发明首次利用原位喷涂沉积获得涂层，且不需要进行后续热处理，进而避免了高温热处理对金属基材的苛刻要求以及较高热失配应力易导致涂层开裂或剥落失效的不利影响。

[0007] 为此, 本发明提供了一种强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层的制备方法, 所述非晶氧化物陶瓷复合涂层为 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层, 所述制备方法包括:

[0008] (1) 将 Al_2O_3 粉末和 Y_2O_3 粉末混合, 得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 混合粉体, 所述 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 混合粉体中 Al_2O_3 粉末的质量分数范围为50%~67%, Y_2O_3 粉末的质量分数范围为33%~50% (质量分数之和为100%);

[0009] (2) 将所得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 混合粉体在1400~1600°C下热处理后, 得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体;

[0010] (3) 采用热喷涂将所得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体喷涂在基材表面, 得到所述 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层。

[0011] 在本公开中, 将 Al_2O_3 粉末 (质量分数范围为50%~67%) 和 Y_2O_3 粉末 (质量分数范围为33%~50%) 混合后, 利用热处理 (1400~1600°C) 使 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体发生固相反应 (化学反应即为 $5\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{Y}_2\text{O}_3\rightarrow 2\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)) , 生成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体。此时YAG相在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体中同时形成网络化结构 (固相反应生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和YAG相, 使YAG相能够连成一体, 有利于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体的高温微结构稳定性)。

[0012] 较佳地, 步骤 (1) 中, 所述 Al_2O_3 粉末的主晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 所述 Y_2O_3 粉末的主晶相为c- Y_2O_3 。其中, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和c- Y_2O_3 分别是氧化铝和氧化钇成分中化学性质最稳定、力学和导热性能较好的物相形式。

[0013] 较佳地, 步骤 (1) 中, 将 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉末进行湿法球磨混合均匀, 配置成悬浮稳定浆料后进行喷雾造粒, 得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体。本发明采用喷雾造粒法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体, 该方法的优点是: 喷雾干燥的操作是连续的、可控的, 适用于热敏性和非热敏性物料的干燥, 适用于水溶液和有机溶剂物料的干燥, 原料液可以是溶液、浆料、乳浊液、糊状物等, 具有非常大的灵活性、良好的粉体质量稳定性和较高的制粉效率, 所制备的粉体成分均匀、物化性能好、球形度较佳。

[0014] 较佳地, 步骤 (1) 中, 所述 Al_2O_3 粉末的粒度为2nm~2 μm , 所述 Y_2O_3 粉末

的粒度为 $2\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ 。

[0015] 较佳地，步骤（2）中，所述热处理的时间为 $2\sim 4$ 小时。

[0016] 较佳地，在热喷涂之前，将所得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体进行等离子体球化处理。优选地，所述等离子体球化处理的参数包括：以氩气和氢气作为等离子体气体，具体工艺参数为：氩气流量 $30\sim 40\text{slpm}$ ，氢气流量 $3\sim 7\text{slpm}$ ，电流 $350\sim 500\text{A}$ ，功率 $20\sim 35\text{kW}$ ，送粉载气氩气流量 $3\sim 4\text{slpm}$ ，送粉速率 $5\sim 15\text{g/min}$ ，喷涂距离 $200\sim 300\text{mm}$ 。更优选地，等离子体球化处理后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体的粒度为 $20\sim 40\mu\text{m}$ 。等离子体球化的目的是：使得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体表面层熔融致密化，消除粉体表面的棱角区域，获得较好的球形度，促进复合粉体的流动性，且不改变复合粉体的相组成。将经等离子体球化处理的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体，过滤、烘干后需要进行过筛处理，获得具有一定粒径分布、表面致密、球形度佳、流动性好的可喷涂复合粉体（优选地，获得复合粉体粒度分布范围为 $20\sim 40\mu\text{m}$ ，适合于进行后续热喷涂）。

[0017] 较佳地，步骤（3）中，所述热喷涂为等离子喷涂；所述等离子体喷涂的参数包括：等离子气体氩气流量 $45\sim 55\text{slpm}$ ，等离子气体氢气流量 $7\sim 10\text{slpm}$ ，电流 $600\sim 700\text{A}$ ，功率 $45\sim 50\text{kW}$ ，送粉载气氩气流量 $3\sim 4\text{slpm}$ ，送粉速率 $30\sim 40\text{g/min}$ ，喷涂距离 $100\sim 120\text{mm}$ 。

[0018] 较佳地，在热喷涂过程中，保持沉积温度低于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 体系的玻璃化转变温度。优选地，采用冷却的形式控制沉积温度低于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 体系的玻璃化转变温度。更优选地，所述冷却的方式包括压缩空气、循环水或液氮冷却。

[0019] 又，较佳地，所述沉积温度为 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 。在一个方案中，可以通过压缩空气、循环水或液氮的联合冷却，使得喷涂的实际沉积温度控制在 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 。

[0020] 在将所得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体经过热喷涂，利用热喷涂较大的过冷度构建 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 深共晶体系，使复合涂层的实际沉积温度（这里沉积温度是指粉体经等离子体焰流加热加速后，形成液滴并飞向基材或先沉积涂层表面，而后撞击、铺展、冷却凝固。其间经历基材本身、压缩空气、循环水或液氮冷却后，液滴在凝固过程中的固/液界面前沿的温度，被定义为实际沉积温度）低于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 体系的玻璃化转变温度（一般为 $500\text{-}900^\circ\text{C}$ ），从而 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶相停

止生长，原位获得 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层。在热喷涂过程中构建较大的过冷度，使实际喷涂沉积温度远低于涂层的玻璃化转变温度，从而原位获得非晶陶瓷涂层。并有效控制涂层内部的压应力水平，阻滞高PV值磨损工况的宽温域热冲击条件下的涂层中微裂纹的扩展，改善涂层长期使用服役可靠性。此外还能避免过低的沉积温度影响单片层（splat）与基材以及单片层之间的界面结合。

[0021] 较佳地，所述基材为金属基材、陶瓷基材、或石墨基材；优选地，在喷涂之前，对基材进行清洗和喷砂处理。较佳地，所得非晶氧化物陶瓷复合涂层的厚度为50~800 μm 。

发明的有益效果

有益效果

[0022] 利用本发明的制备方法可获得强韧、导热与高温微结构稳定一体化的 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层。其中，涂层中非晶相含量超过90%，成分分布均匀，具有较高的玻璃化转变温度和高温微结构稳定性以及、层间界面结合、致密度等，使涂层能够在高PV值、高温、强氧化、宽温域热冲击、腐蚀等严苛服役环境下获得长寿命和高可靠服役，兼顾涂层的高温力学性能和导热性能。此外，利用原位喷涂沉积获得高温性能优异的非晶陶瓷涂层，且不需要进行后续热处理，进而避免了高温热处理对金属基材的苛刻要求以及较高热失配应力易导致涂层开裂或剥落失效的不利影响。

对附图的简要说明

附图说明

[0023] 图1是实施例1中制备的喷雾造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体形貌及元素分布图：（a）粉体的SEM照片；（b）单个粉体颗粒的形貌；（c）-（f）单个粉体颗粒的EDS能谱分析图；

[0024] 图2是实施例1中不同热处理温度下的热处理之后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体形貌（灰色相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，白色相为YAG）：（a, b）1400 $^{\circ}\text{C}$ ；（c, d）1550 $^{\circ}\text{C}$ ；

[0025] 图3是实施例1中制备的喷雾造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体的XRD图谱；

[0026] 图4是实施例1中热处理后获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体的XRD图谱；

[0027] 图5是利用等离子体喷涂较大的过冷度构建 Al_2O_3

-YAG深共晶体系，原位获得 Al_2O_3 -YAG非晶氧化物陶瓷涂层的原理示意图；

[0028] 图6是实施例1中制备的喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层的XRD图谱（非晶相含量达到90%以上）；

[0029] 图7是实施例2制备的喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层的TEM结构分析；

[0030] 图8是实施例3制备的喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层的DSC曲线（升温速率30K/min）；

[0031] 图9是实施例2制备的喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层的截面形貌和能谱分析；

[0032] 图10是实施例2制备的 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层的元素分布图，从图中可知涂层非晶基体中元素分布均匀；

[0033] 图11是实施例3中不同升温速率下获得的喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层的DSC曲线（5K/min、10K/min、20K/min、30K/min）；

[0034] 图12是DSC曲线中特征温度随升温速率变化的敏感性，这里特征温度随升温速率的变化反映了特征温度对升温速率的敏感性，这也反映了特征温度所对应晶化过程的热稳定性。从图中可知，特征温度 T 与 $\ln(b)$ 之间的线性关系，与Losocka的经验公式相吻合（即 $T=A+B \ln(b)$ ，其中 A 和 B 是常数， T 是相应的特征温度（ T_g 、 T_{c1} 、 T_{p1} 、 T_{c2} 、 T_{p2} ）。 A 代表升温速率为1K/min时的特征温度， B 代表不同升温速率下材料结构变化的敏感性），YAG相的形核过程对于升温速率比较敏感，而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形核是较迟钝的（ T_c 对应形核过程， T_p 对应生长过程）。就加热速率的敏感性而言，YAG相的形核过程比其生长过程敏感，而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 正好相反，其晶体长大过程比其形核过程敏感（ T_{c1} 和 T_{p1} 对应的是YAG相， T_{c2} 和 T_{p2} 对应的是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相）；

[0035] 图13是三种方法计算涂层非等温条件下特征温度对应各阶段活化能（Kissinger方法、Augis-Bennett方法和Ozawa方法），从图中可知：不同加热速率下Kissinger、Augis-Bennett及Ozawa方程的曲线图，分别以 $\ln(T^2/b)$ 、 $\ln(T/b)$ 及 $\ln(b)$ 为Y轴， $1000/T$ 为X轴作图，通过线性拟合，由斜率可得相应的活化能（ E_g 、 E_{c1} 、 E_{p1} 、 E_{c2} 、 E_{p2} ）。这三种方法计算的活化能相近，表明这三种方法都适于分析非晶涂层的晶化行为。此外， E_{c2} 远高于 E_{c1} ，表明 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形核比YAG

相的形核要困难的多。这与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶化需要更高的温度，即更大的激活能相一致。同时， E_{c2} 大于 E_{p2} ，表明 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形核过程比其晶粒生长过程更难。与此相反，YAG相的形核要比其生长过程容易；

[0036] 图14是非晶陶瓷涂层在晶化过程中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和YAG相的局域活化能 $E_c(x)$ ；

[0037] 图15是不同升温速率条件下喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层的脆性指数F（本发明采用非等温DSC热分析法测试涂层的脆性指数F（对于非晶材料，其动力学性质，如粘度等在玻璃化转变的过程中变化较大。这种由温度决定的动力学行为常称为动力学脆性，它被认为与玻璃化转变温度下的许多特性相关，如比热、弹性及构型熵等。当玻璃形成液体的动力学行为在较宽的温度范围内遵循Arrhenius方程的温度依赖规律，则该玻璃形成液体被认为“强”，类似化学反应速率和晶体中的原子扩散等动力学过程。当其动力学行为较大地偏离Arrhenius规律时，该玻璃形成液体被认为更易脆。强的玻璃形成液体在玻璃化转变的过程中比易脆的要更加稳定，且构型的变化更小，如比热。因此，常用脆性指数来评价非晶材料在玻璃化转变过程中的微结构稳定性。脆性指数F可表达如下：

$$F = E_g / RT_g \ln(b) ;$$

[0038] 图16是实施例4制备的 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层、 Al_2O_3 - Cr_2O_3 涂层、 Al_2O_3 涂层的热扩散系数随温度的变化；

[0039] 图17是实施例4制备的 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层、 Al_2O_3 - Cr_2O_3 涂层、 Al_2O_3

涂层的断裂韧性（本发明采用压痕法粗略评估涂层的断裂韧性，测试载荷为5kgf，保荷时间为10s。采用断裂韧性简化计算公式： $K_{IC} = 0.0752P(1/C)^{3/2}$ ，其中 K_{IC} 为涂层断裂韧性，P为压头载荷，C为维氏压痕的1/2纵向裂纹长。涂层的断裂韧性为5个测量数据的平均值）；

[0040] 图18是实施例5制备的 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层、 Al_2O_3 - Cr_2O_3 涂层、 Al_2O_3 涂层的磨损试验照片及摩擦学性能：（a）-（b）涂层磨损试验照片；（c）涂层的摩擦系数；（d）涂层的磨损表面温度；

[0041] 图19是磨损试验后涂层磨环照片及磨损表面形貌观察：（a）-（b） Al_2O_3 涂层；（c）-（d） Al_2O_3 - Cr_2O_3 涂层；（e）-（f）实施例5制备的 Al_2O_3 -YAG非晶

陶瓷复合涂层；

[0042] 图20是实施例5制备的喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层磨损表面的塑性变形条带与韧窝；

[0043] 图21是 Al_2O_3 涂层、 Y_2O_3 涂层、 Al_2O_3 - Cr_2O_3 涂层经过1000h盐雾腐蚀试验后的照片；

[0044] 图22是 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层、 Al_2O_3 - Y_2O_3 涂层、 Al_2O_3 涂层经热震试验后照片（首次剥落）：（a） Al_2O_3 ；（b） Al_2O_3 - Y_2O_3 ；（c） Al_2O_3 -YAG；

[0045] 图23是 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层、 Al_2O_3 - Y_2O_3 涂层、 Al_2O_3 涂层磨环的磨损试验前后照片（2000N和500rpm）：（a）-（b） Al_2O_3 ；（c）-（d） Al_2O_3 - Y_2O_3 ；（e）-（f） Al_2O_3 -YAG；

[0046] 图24是对比例2制备的喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层在1200°C条件下热处理不同时间后的截面形貌观察：（a）24h；（b）96h；（c）240h；（d）600h；（e）800h；（f）1000h；

[0047] 图25是对比例3制备的喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层的XRD图谱（用 Al_2O_3 / Y_2O_3 复合粉体直接进行喷涂沉积获得涂层）；

[0048] 图26是对比例3制备的喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷复合涂层的DSC曲线（用 Al_2O_3 / Y_2O_3 复合粉体直接进行喷涂沉积获得涂层）；

[0049] 图27中表1为本发明制备的 Al_2O_3 -YAG非晶涂层与目前文献公开报道的30种非晶材料（陶瓷、合金、高分子等）的晶化动力学数据对比。

发明实施例

本发明的实施方式

[0050] 以下通过下述实施方式进一步说明本发明，应理解，下述实施方式仅用于说明本发明，而非限制本发明。

[0051] 在本公开中，利用热处理使 Al_2O_3 / Y_2O_3 混合粉体发生固相反应生成 Al_2O_3 / YAG 复合粉体。此时YAG相在 Al_2O_3 / YAG 复合粉体中同时形成网络化结构（固相反应生成 α - Al_2O_3 和YAG相，使YAG相能够连成一体，有利于 Al_2O_3 / YAG 复合粉体的高温微结构稳定性）。并且本公开首次利用热喷涂较大的过冷度，构

建 Al_2O_3 -YAG深共晶体系，使实际沉积温度低于玻璃化转变温度，从而原位获得强韧、导热与高温微结构稳定一体化的 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层。本发明的制备方法，还兼顾涂层的高温力学性能、导热性能、耐蚀性能，实现涂层的强韧、导热与高温微结构稳定一体化，使涂层能够在高PV值、高温、强氧化、宽温域热冲击、腐蚀等严苛服役环境下获得长寿命和高可靠服役。以下示例性地说明本发明提供的非晶氧化物陶瓷复合涂层的制备方法。

[0052] $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体（ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 混合粉体）的制备。所采用的原料为 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉末。其中两种粉末粒度可为纳米级或亚微米级，粉末成分分别可为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{c-Y}_2\text{O}_3$ 。此 Al_2O_3 粉末和 Y_2O_3 粉末的质量百分比分别为50%~67%和33%~50%。采用上述两种原料粉末的质量百分比主要原因是：①参考了 Al_2O_3 - Y_2O_3 体系的平衡相图，确定出共晶点对应的组分配比；②等离子体喷涂较大的过冷度会产生“伪共晶”现象，即扩大了共晶区域的组分范围；③等离子体喷涂工艺参数变化引起热焓和温度梯度改变，复合粉体将经受不同的热历史，对非晶相的形成会有一定的影响；④利用等离子体喷涂较大的过冷度去构建“深共晶”现象，大幅降低实际沉积温度，并低于玻璃化转变温度，产生溶质截留（trapping）现象，共晶相将停止生长，从而形成非晶相。

[0053] 在可选的实施方式中，将 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉末进行湿法球磨混合均匀，进行 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体（ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 混合粉体）的制备。在一个示例中，湿法球磨时，将上述两种粉末置于球磨罐内，采用氧化铝或氧化锆磨球混合原料，优选的球料比为2:1~4:1。另外，还可以添加分散剂、粘结剂等。分散剂添加量可为粉末质量的0.2%~1.0%，粘结剂添加量可为粉末质量的0.5%~2.0%。另外，溶剂添加量可为粉末质量的50%~150%。作为分散剂，包括但不限于硅酸钠、偏硅酸钠、柠檬酸钠、腐植酸钠、聚丙烯酰胺、羟甲基纤维素、羟甲基纤维素钠中的一种或几种组合。作为粘结剂，包括但不限于聚乙烯醇、石蜡、甘油、木质素磺酸钠中的一种或几种组合。作为溶剂，包括但不限于水（优选去离子水）、乙醇中的一种或两种组合。然后球磨混合均匀，配制成悬浮稳定浆料，过筛除去磨球。然后进行机械搅拌，转速为40~100rpm，进行喷雾造粒，得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体。优选地，选用离心式喷雾造粒。离心式喷雾造粒可选用雾

化器转速为10000~15000rpm，进料泵转速为15~40rpm，进风温度为200~300℃，出风温度为90~120℃。

[0054] 热处理原位固相反应获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体。对于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体（优选喷雾造粒获得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体），需进行必要的热处理。将 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体放入刚玉坩埚中，然后置于马弗炉中进行热处理。炉内为大气气氛环境。从室温开始加热，升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升温至 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ ，保温2~4小时，而后随炉冷却。利用原位高温分步固相反应： $\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{Y}_2\text{O}_3\rightarrow\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ （YAM）、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9\rightarrow 4\text{YAlO}_3$ （YAP）、 $\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{YAlO}_3\rightarrow\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （YAG），获得 Al_2O_3

YAG 复合粉体。通过控制热处理温度和保温时间，调控YAG相生长形态，在复合粉体中形成网络化结构。网络化结构的优点是：①

对于单个粉体颗粒而言， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和YAG相分布均匀，能够在喷涂过程中有效实现“深共晶”，最大程度地原位形成非晶相，从而有效提高非晶相含量；②有利于改善复合粉体的强度、致密度和稳定性；③促进喷涂沉积复合涂层中成分的均匀性。

[0055] 热喷涂原位获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层。采用热喷涂将制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体沉积于基材表面，制得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层。作为基材，没有特别限定，包括但不限于金属或陶瓷或石墨。沉积前，基材可进行清洗和喷砂处理，除去油脂与吸附物，增大基材表面的粗糙度，以改善涂层与基材之间的界面结合，适于沉积。

[0056] 优选地，热喷涂为等离子体喷涂（陶瓷粉体熔点较高，以保证在喷涂过程中陶瓷粉体可以有效熔融，从而获得粉体熔滴在基材表面更好的铺展沉积特性，减少凝固片层之间的空隙和裂纹）。但应理解，也可以采用其它热喷涂方法例如超音速火焰喷涂、爆炸喷涂等。等离子体喷涂的工作气体可采用氩气和氢气。在一个示例中，等离子体喷涂参数为：等离子气体氩气流量 $45\sim 55\text{slpm}$ ，等离子气体氢气流量 $7\sim 10\text{slpm}$ ，电流 $600\sim 700\text{A}$ ，功率 $45\sim 50\text{kW}$ ，送粉载气氩气流量 $3\sim 4\text{slpm}$ ，送粉速率 $30\sim 40\text{g}/\text{min}$ ，喷涂距离 $100\sim 120\text{mm}$ 。喷涂态非晶陶瓷涂层厚度为 $50\sim 800\mu\text{m}$ 。

[0057] 在喷涂沉积过程中，基材和涂层正面用压缩空气冷却，包括喷枪侧面自带的冷却气和文丘里冷却气，基材背面用循环水或者液氮冷却，喷涂实际沉积温度控制在100~250°C。为了增加喷涂态 Al_2O_3 -YAG涂层中非晶相的含量，需要有效构建“深共晶”体系，使实际喷涂沉积温度远低于玻璃化转变温度，共晶相停止生长而原位形成非晶相。热喷涂具有高热焓、陡的温度梯度及快速冷却凝固的特点。对于 Al_2O_3 -YAG共晶体系， α - Al_2O_3 和YAG之间不会发生固溶，因而平衡分配系数 k 较低，这意味着固液界面前沿很大的过冷度。喷涂过程中压缩空气、循环水或液氮的使用，会进一步增加沉积过程中的过冷度。此外， α - Al_2O_3 /YAG共晶相的形成需要 α - Al_2O_3 相和YAG相交替形核与生长，比单一相结晶消耗更多的时间。在上述深过冷度条件下，共晶相更难以形核与生长，从而有效形成非晶相，促进非晶陶瓷涂层的沉积。通过实施喷涂沉积过程中的主动和被动冷却，控制涂层内部的压应力水平，有效阻滞高PV值磨损工况的宽温域热冲击条件下的涂层中微裂纹的扩展，改善涂层长期使用服役可靠性。而且，实际沉积温度不能过低，要避免过低的沉积温度影响单片层（splat）与基材以及单片层之间的界面结合。这里之所以用热处理固相反应之后的 Al_2O_3 /YAG复合粉体进行喷涂沉积，而不直接采用 Al_2O_3 /Y $_2\text{O}_3$ 复合粉体进行喷涂，主要原因是：①热喷涂过程中， Al_2O_3 /Y $_2\text{O}_3$ 复合粉体颗粒将经受不同的热历史，无法确保 α - Al_2O_3 与c-Y $_2\text{O}_3$ 能够短时充分反应生成足够的YAG相；②若在喷涂过程中原位形成YAG相，那么YAG相形态、含量在不同粉体颗粒熔滴中也有不同，这就无法确保最终沉积涂层中成分的均匀性；③若直接喷涂 Al_2O_3 /Y $_2\text{O}_3$ 复合粉体， α - Al_2O_3 与c-Y $_2\text{O}_3$ 反应生成YAG过程中，会消耗更多的热能，导致实际沉积过冷度减小，涂层中非晶相含量下降且变化幅度较大，玻璃化转变温度降低。鉴于此，选择 Al_2O_3 /YAG复合粉体进行喷涂沉积，这样获得的涂层，其非晶相含量可以超过90%，成分分布均匀，具有较高的玻璃化转变温度和高温微结构稳定性。

[0058] 在热喷涂之前，可将 Al_2O_3 /YAG复合粉体的等离子体球化处理。其参数包括：以氩气和氢气作为等离子体气体，具体工艺参数为：氩气流量30~40slpm，氢气流量3~7slpm，电流350~500A，功率20~35kW，送粉载气氩气流量3~4slpm，送粉速率5~15g/min，喷涂距离200~300mm。 Al_2O_3 /YAG复合粉体送入等离

子体焰流中心，喷射进入室温去离子水中。然后把去离子水中的复合粉体，经过滤、烘干、过筛后，获得粒度尺寸分布范围为20~40 μm ，适合于进行热喷涂。

[0059] 等离子体球化处理的优点是：① 只将热处理获得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体表面或亚表面熔融，消除粉体表面的棱角区域，获得较好的球形度，且不改变整个粉体颗粒自身的强度和相组成；② 提高粉体颗粒表面层的致密度，促进复合粉体的流动性；③ 有利于改善沉积涂层的致密度和单片层（splat）之间的界面结合。

[0060] 在一个非晶氧化物陶瓷复合涂层的制备方法的详细示例中，可包括如下步骤：

（1）制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体（优先采用喷雾造粒法），其中 Al_2O_3 粉末的质量分数范围为50%~67%， Y_2O_3 粉末的质量分数范围为33%~50%，且 Al_2O_3 粉末和 Y_2O_3 粉末粒度为纳米级或亚微米级。（2）利用热处理原位固相反应获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体，且YAG相在复合粉体中形成网络化结构。（3）复合粉体的等离子体球化处理，获得具有一定粒径分布、表面致密、球形度佳、流动性好的可喷涂复合粉体。（4）热喷涂原位获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层，涂层中非晶相含量超过90%，成分分布均匀，具有较高的玻璃化转变温度和高温微结构稳定性。

[0061] 本发明具有的优点和有益效果：

[0062] （1）本发明设计和制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体，利用等离子体喷涂的较大过冷度，构建 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 深共晶体系，使实际沉积温度远低于玻璃化转变温度，从而原位获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层。该非晶陶瓷涂层具有较高的非晶相含量、成分分布均匀性、玻璃化转变温度，较好的高温微结构稳定性、层间界面结合、致密度等。本发明的制备方法，还兼顾涂层的高温力学性能、导热性能、耐蚀性能，实现涂层的强韧、导热与高温微结构稳定一体化，使涂层能够在高P V值、高温、强氧化、宽温域热冲击、腐蚀等严苛服役环境下获得长寿命和高可靠服役；

[0063] （2）利用原位喷涂沉积获得高性能的非晶陶瓷涂层，且不需要进行后续热处理，就能具有良好的高温性能和微结构稳定性，进而避免了高温热处理对金属

基材的苛刻要求以及较高热失配应力易导致涂层开裂或剥落失效的不利影响。

[0064] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解，以下实施例只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例，即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择，而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0065] 实施例1

[0066] 一种强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层制备方法，该方法包括以下步骤：

[0067] (1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体的制备

[0068] 称取 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉末（主晶相分别为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{c-Y}_2\text{O}_3$ ），两种粉末的粒径分布范围分别是30~150nm和50~200nm， Al_2O_3 粉末质量分数为67%， Y_2O_3 粉末质量分数为33%。将 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉末置于球磨罐内，采用氧化铝磨球（直径为3mm），球料比为4:1，羟甲基纤维素分散剂添加量为粉末质量的0.8%，聚乙烯醇粘结剂添加量为粉末质量的1.5%，去离子水添加量为粉末质量的120%。以上各种原料经球磨混合48h后配置成悬浮稳定浆料，过筛除去磨球，再进行机械搅拌，转速为60rpm，进行离心式喷雾造粒。喷雾造粒参数为：雾化器转速为12000rpm，进料泵转速为25rpm，进风温度为230℃，出风温度为120℃，得到原始喷雾造粒复合粉体（见图1），且元素分布均匀，其粒径为10~60 μm ，造粒粉体由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{c-Y}_2\text{O}_3$ 组成（见图3）。

[0069] (2) 热处理原位固相反应获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体

[0070] 通过对喷雾造粒获得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体进行热处理，以促使原位固相反应的发生。将造粒粉体放入刚玉坩埚中，粉体占坩埚总体积的1/2~2/3，然后置于马弗炉中进行加热。炉内为大气气氛环境。从室温开始加热，升温速率为5℃/min，升温至1500℃，保温3小时，而后关闭加热电源，随炉冷却至室温。热处理之后，获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体，粉体形貌见图2。YAG相（白色）在复合粉体中形成网络化结构。热处理固相反应得到的复合粉体由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

(YAG) 组成 (见图4) ;

[0071] (3) 复合粉体的等离子体球化处理

[0072] 对热处理得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体进行等离子体球化处理。以氩气和氢气作为等离子体气体, 具体工艺参数为: 氩气流量35slpm, 氢气流量5slpm, 电流450 A, 功率30kW, 送粉载气氩气流量4slpm, 送粉速率10g/min, 喷涂距离270mm。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体送入等离子体焰流中心, 喷射进入室温去离子水中。把去离子水中的复合粉体, 用滤网过滤出来, 而后放入烘箱中进行烘干处理, 温度为120°C。烘干之后的复合粉体, 再经过400目和700目的筛网分别进行过筛, 获得粒度尺寸分布范围为20~40 μm , 适合于进行热喷涂。

[0073] (4) 热喷涂原位获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层

[0074] 采用等离子体喷涂将步骤(3)制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体沉积于已清洗和喷砂处理的高强度石墨基材表面, 喷涂工艺参数为: 等离子气体氩气流量49slpm, 等离子气体氢气流量9slpm, 电流660A, 功率48kW, 送粉载气氩气流量4slpm, 送粉速率35g/min, 喷涂距离110mm。基材和涂层正面采用压缩空气进行冷却, 包括喷枪冷却气(0.2MPa)和文丘里冷却气(0.4MPa), 基材背面采用循环水进行冷却, 流量为0.1L/s, 喷涂实际沉积温度控制在 $200\pm 20^\circ\text{C}$ 。喷涂态非晶陶瓷涂层厚度为760 μm 。利用等离子体喷涂较大的过冷度构建 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 深共晶体系, 使实际沉积温度低于玻璃化转变温度, 共晶相停止生长, 原位获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶氧化物陶瓷涂层, 原理示意图见图5。经过XRD分析表明(见图6): 实际获得的喷涂态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 复合陶瓷涂层主要由非晶相组成, 其中非晶相含量为94%, 同时含有非常少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和YAG晶粒。

[0075] 实施例2

[0076] 一种强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层制备方法, 该方法包括以下步骤:

[0077] (1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体的制备

[0078] 喷雾造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

复合粉体制备方法与实施例1相同, 其中不同之处在于: Al_2O_3 粉末质量分数为50%, Y_2O_3 粉末质量分数为50%;

[0079] (2) 热处理原位固相反应获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体

[0080] 对步骤(1)制得的造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体进行热处理, 热处理的方法与实施例1相同, 其中不同之处在于: 热处理温度为 1600°C , 保温2小时;

[0081] (3) 复合粉体的等离子体球化处理

[0082] 对步骤(2)得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体进行等离子体球化处理。以氩气和氢气作为等离子体气体, 具体工艺参数为: 氩气流量37slpm, 氢气流量7slpm, 电流500A, 功率35kW, 送粉载气氩气流量4slpm, 送粉速率10g/min, 喷涂距离230mm。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体送入等离子体焰流中心, 喷射进入室温去离子水中。把去离子水中的复合粉体, 进行过滤、烘干、过筛, 方法与实施例1相同, 获得粒度尺寸分布范围为 $20\sim 40\mu\text{m}$, 适合于进行热喷涂。

[0083] (4) 热喷涂原位获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层

[0084] 采用等离子体喷涂将步骤(3)制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体沉积于已清洗和喷砂处理的高强度石墨基材表面, 喷涂工艺参数为: 等离子气体氩气流量49slpm, 等离子气体氢气流量10slpm, 电流640A, 功率47kW, 送粉载气氩气流量4slpm, 送粉速率35g/min, 喷涂距离110mm。基材和涂层正面采用压缩空气进行冷却, 包括喷枪冷却气(0.3MPa)和文丘里冷却气(0.35MPa), 基材背面采用循环水进行冷却, 流量为0.2L/s, 喷涂实际沉积温度控制在 $180\pm 20^\circ\text{C}$ 。喷涂态非晶陶瓷涂层厚度为 $420\mu\text{m}$ 。经过TEM分析表明: 喷涂态涂层绝大部分区域的选区电子衍射显示出明显的非晶晕环特征(见图7)。因此, 喷涂态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 涂层主要由非晶相组成。涂层截面形貌显示: 致密度高、气孔率低、界面结合良好(见图9)。涂层非晶基体中Al、Y、O元素分布均匀(见图10)。

[0085] 实施例3

[0086] 一种强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层制备方法, 该方法包括以下步骤:

[0087] (1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体的制备

[0088] 喷雾造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

复合粉体制备方法与实施例1相同, 其中不同之处在于: Al_2O_3 粉末质量分数为60%, Y_2O_3 粉末质量分数为40%;

[0089] (2) 热处理原位固相反应获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体

[0090] 对步骤(1)制得的造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体进行热处理, 热处理的方法与实施例1相同, 其中不同之处在于: 热处理温度为 1400°C , 保温4小时;

[0091] (3) 复合粉体的等离子体球化处理

[0092] 对步骤(2)得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体进行等离子体球化处理。以氩气和氢气作为等离子体气体, 具体工艺参数为: 氩气流量40slpm, 氢气流量6slpm, 电流400A, 功率28kW, 送粉载气氩气流量4slpm, 送粉速率15g/min, 喷涂距离300mm。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体送入等离子体焰流中心, 喷射进入室温去离子水中。把去离子水中的复合粉体, 进行过滤、烘干、过筛, 方法与实施例1相同, 获得粒度尺寸分布范围为 $20\sim 40\mu\text{m}$, 适合于进行热喷涂。

[0093] (4) 热喷涂原位获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层

[0094] 采用等离子体喷涂将步骤(3)制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体沉积于已清洗和喷砂处理的高强度石墨基材表面, 喷涂工艺参数为: 等离子气体氩气流量49slpm, 等离子气体氢气流量8slpm, 电流680A, 功率49kW, 送粉载气氩气流量4slpm, 送粉速率32g/min, 喷涂距离120mm。基材和涂层正面采用压缩空气进行冷却, 包括喷枪冷却气(0.2MPa)和文丘里冷却气(0.4MPa), 基材背面采用循环水进行冷却, 流量为0.15L/s, 喷涂实际沉积温度控制在 $220\pm 20^\circ\text{C}$ 。获得的喷涂态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 涂层主要由非晶相组成, 厚度为 $510\mu\text{m}$ 。

[0095] 对制备的喷涂态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 涂层进行DSC差热分析(见图8), 有两个明显的放热峰(T_{p1} 和 T_{p2}), 分别对应YAG和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的晶化过程。在不同的升温速率下(5K/min、10K/min、20K/min、30K/min), 采用非等温晶化动力学研究特征温度(T_g : 非晶涂层的玻璃化转变温度; T_{c1} : YAG相的晶化初始温度; T_{p1} : YAG相晶化峰峰值温度; T_{c2} : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的晶化初始温度; T_{p2} : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相晶化峰峰值温度)与升温速率 β 之间的关系(见图11-图13), 获得YAG和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的晶化激活能 $E(x)$ 与晶化体积分数 x 之间的函数关系图。 $E(x)$ - x 的函数关系图表明(见图14): YAG相长大过程很难, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相形核过程最难, 这些因素有利于促进 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶涂层的高温微结构稳定性。与目前文献公开报道的30种非晶材料(陶瓷、合金、高分子等)的晶化动力学数据对比, 本发明

制备的 Al_2O_3 -YAG非晶涂层具有更高的玻璃化转变温度 (T_g)、晶化初始温度 (T_c)、峰值温度 (T_p)、晶化激活能 (E_c) 及形核阻力 (E_n/RT_g)，具体见图27中表1（采用Kissinger方法）。综上所述，晶化动力学数据对比表明：本发明制备的 Al_2O_3 -

-YAG非晶陶瓷涂层具有优异的高温微结构稳定性，在高温、高PV值磨损工况下具有很好的应用潜力。

[0096] 实施例4

[0097] 一种强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层制备方法，该方法包括以下步骤：

[0098] (1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体的制备

[0099] 喷雾造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

复合粉体制备方法与实施例1相同，其中不同之处在于： Al_2O_3

粉末质量分数为55%， Y_2O_3 粉末质量分数为45%；

[0100] (2) 热处理原位固相反应获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体

[0101] 对步骤(1)制得的造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体进行热处理，热处理的方法与实施例1相同，其中不同之处在于：热处理温度为1550℃，保温2小时；

[0102] (3) 复合粉体的等离子体球化处理

[0103] 对步骤(2)得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体进行等离子体球化处理。以氩气和氢气作为等离子体气体，具体工艺参数为：氩气流量32slpm，氢气流量4slpm，电流380A，功率23kW，送粉载气氩气流量3.5slpm，送粉速率8g/min，喷涂距离250mm。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体送入等离子体焰流中心，喷射进入室温去离子水中。把去离子水中的复合粉体，进行过滤、烘干、过筛，方法与实施例1相同，获得粒度尺寸分布范围为20~40 μm ，适合于进行热喷涂；

[0104] (4) 热喷涂原位获得 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层

[0105] 采用等离子体喷涂将步骤(3)制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体沉积于已清洗和喷砂处理的高强度石墨基材表面，喷涂工艺参数为：等离子气体氩气流量46slpm，等离子气体氢气流量7slpm，电流670A，功率46kW，送粉载气氩气流量3.5slpm，送粉速率37g/min，喷涂距离110mm。基材和涂层正面采用压缩空气进行冷却

，包括喷枪冷却气（0.3MPa）和文丘里冷却气（0.4MPa），基材背面采用循环水进行冷却，流量为0.2L/s，喷涂实际沉积温度控制在 $160\pm 20^{\circ}\text{C}$ 。获得的喷涂态 Al_2O_3 -YAG涂层主要由非晶相组成，厚度为 $350\mu\text{m}$ 。

[0106] 对上述制备的涂层进行非等温晶化动力学研究，YAG和 α - Al_2O_3 晶相的晶化激活能（ E_c ）分别是 820.7kJ/mol 和 1849.5kJ/mol ，远大于目前已经公开报道的其他非晶材料的晶化激活能数值。脆性指数F计算结果表明（见图15）：制备的 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层，其脆性指数F的平均值为41，说明在玻璃化转变温度附近，非晶陶瓷涂层的构型变化小，因而，具备良好的高温微结构稳定性和强韧性（ $F>100$ ，脆性材料； $30<F<100$ ，强韧性较好的材料； $16<F<30$ ，强韧性极好的材料）。

[0107] 将本发明实施例4制备的 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层，与 Al_2O_3 涂层及 Al_2O_3 - Cr_2O_3 涂层进行对比，测量各个涂层的热扩散系数随温度的变化。结果表明：喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层的热扩散系数更高（见图16），意味着其具有更好的导热性能。

[0108] Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层、 Al_2O_3 - Cr_2O_3 涂层和 Al_2O_3 涂层的断裂韧性分别为 $4.3\pm 0.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $2.7\pm 0.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $1.6\pm 0.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ （见图17）。由此可知，制备的 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层具有较高的断裂韧性。

[0109] 实施例5

[0110] 一种强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层制备方法，该方法包括以下步骤：

[0111] （1） $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体的制备

[0112] 喷雾造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体制备方法与实施例1相同，其中不同之处在于：采用聚丙烯酰胺作为分散剂；

[0113] （2）热处理原位固相反应获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体

[0114] 对步骤（1）制得的造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体进行热处理，热处理的方法与实施例1相同，获得的复合粉体由 α - Al_2O_3 和YAG组成，YAG相在复合粉体中形成网络化结构；

[0115] （3）复合粉体的等离子体球化处理

- [0116] 对步骤（2）得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体进行等离子体球化处理，等离子体球化的方法与实施例1相同，而后进行过滤、烘干、过筛，方法与实施例1相同，获得粒度尺寸分布范围为 $20\sim 40\mu\text{m}$ ，适合于进行热喷涂；
- [0117] （4）热喷涂原位获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层
- [0118] 采用等离子体喷涂将步骤（3）制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体沉积于已清洗和喷砂处理的不锈钢基材表面，喷涂工艺参数为：等离子气体氩气流量 53slpm ，等离子气体氢气流量 7slpm ，电流 610A ，功率 46kW ，送粉载气氩气流量 4slpm ，送粉速率 36g/min ，喷涂距离 120mm 。基材和涂层正面采用压缩空气进行冷却，包括喷枪冷却气（ 0.1MPa ）和文丘里冷却气（ 0.3MPa ），基材背面采用液氮进行冷却，喷涂实际沉积温度控制在 $120\pm 20^\circ\text{C}$ 。获得的喷涂态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 涂层主要由非晶相组成，厚度为 $300\mu\text{m}$ 。
- [0119] 对上述制备的涂层进行非等温晶化动力学研究，YAG和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相的晶化激活能（ E_c ）分别是 830.6kJ/mol 和 1860.3kJ/mol ，远大于目前已经公开报道的其他非晶材料的晶化激活能数值。这意味着 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层具有优异的高温微结构稳定性。
- [0120] 将本发明制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层，与 Al_2O_3 涂层及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 涂层进行对比，测量涂层在高PV值下的摩擦磨损性能。在载荷 2000N 和转速 500rpm 条件下， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层显示出更稳定的摩擦系数和更低的磨损表面温度（见图18）。磨损之后仅 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层表面完好且光滑，无剥落、无开裂、无鼓泡。然而， Al_2O_3 涂层与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 涂层表面开裂，均出现了明显的网格状裂纹，说明涂层已经失效（见图19）。进一步分析表明， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层的磨损表面上出现了一些塑性变形的条带或韧窝（见图20）。这表明 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层具有较高的强韧性，能够通过一定的表面塑性变形来缓解磨损过程中的应力集中，释放了一部分应力，从而保证表面完整性及磨损服役的可靠性及寿命。
- [0121] 实施例6
- [0122] 一种强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层制备方法，该方法包括以下步骤：

[0123] (1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体的制备

[0124] 喷雾造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$

复合粉体制备方法与实施例1相同, 获得的造粒粉体由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{c-Y}_2\text{O}_3$ 组成;

[0125] (2) 热处理原位固相反应获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体

[0126] 对步骤(1)制得的造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体进行热处理, 热处理的方法与实施例1相同, 获得的复合粉体由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和YAG组成, YAG相在复合粉体中形成网络化结构;

[0127] (3) 复合粉体的等离子体球化处理

[0128] 对步骤(2)得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体进行等离子体球化处理, 等离子体球化的方法与实施例1相同, 而后进行过滤、烘干、过筛, 方法与实施例1相同, 获得粒度尺寸分布范围为 $20\sim 40\mu\text{m}$, 适合于进行热喷涂;

[0129] (4) 热喷涂原位获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层

[0130] 采用等离子体喷涂将步骤(3)制得的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体沉积于已清洗和喷砂处理的不锈钢基材表面, 喷涂工艺参数为: 等离子气体氩气流量48slpm, 等离子气体氢气流量10slpm, 电流700A, 功率50kW, 送粉载气氩气流量4slpm, 送粉速率35g/min, 喷涂距离110mm。基材和涂层正面采用压缩空气进行冷却, 包括喷枪冷却气(0.1MPa)和文丘里冷却气(0.2MPa), 基材背面采用液氮进行冷却, 喷涂实际沉积温度控制在 $140\pm 20^\circ\text{C}$ 。获得的喷涂态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 涂层主要由非晶相组成, 厚度为 $270\mu\text{m}$ 。

[0131] 对上述制备的涂层进行非等温晶化动力学研究, YAG和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相的晶化激活能(E_c)分别是807.6kJ/mol和1836.0kJ/mol, 远大于目前已经公开报道的其他非晶材料的晶化激活能数值。这意味着 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层具有优异的高温微结构稳定性。

[0132] 本发明制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层具有优异的耐盐雾腐蚀性能, 这得益于涂层的非晶相基体、致密度高及强界面结合。经过1000h中性盐雾腐蚀试验后, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层表面几乎是完好的, 而 Al_2O_3 涂层、 Y_2O_3 涂层、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 涂层表面均出现较大面积的锈斑(见图21)。

[0133] 对比例1

[0134] 为了充分说明本发明的强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层制备方法的优越性，还制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层作为对比例。采用微米级 Al_2O_3 粉体（15~45 μm ）和 Y_2O_3 粉体（15~45 μm ）为原料，进行直接机械混合制备出复合粉体，其中 Al_2O_3 粉体质量分数为67%， Y_2O_3 粉体质量分数为33%，组分配比与实施例1相同。利用等离子体喷涂制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 复合涂层，制备工艺参数与实施例1相同。喷涂态涂层的物相组成为： $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{c-Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{m-Y}_2\text{O}_3$ 以及少量的YAM、YAP、YAG。此外，该涂层不是非晶涂层，而是晶相涂层，且成分分布不均匀。

[0135] 将 Al_2O_3 涂层、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层与本发明制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层（实施例1和实施例6）进行性能对比：① 经过1000小时盐雾腐蚀试验后， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层表面出现了较大面积的锈斑，而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层表面几乎完好（见图21）；② 从室温冷水至500 $^{\circ}\text{C}$ 进行反复热冲击考核， Al_2O_3 涂层、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层首次剥落时的热震次数分别为：29次、41次、67次（见图22），因而， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层的抗热冲击性能不如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层；③ 在载荷2000N和转速500rpm条件下， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层表面完好，无剥落、无开裂、无鼓泡。然而， Al_2O_3 涂层与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 涂层表面开裂，均出现了明显的网格状裂纹，说明涂层已经失效（见图23）。

[0136] 对比例2

[0137] 按照实施例1的制备方法获得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ 非晶陶瓷涂层，不同之处在于基材为高温合金（GH3128）。在1200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下热处理不同的时间，目的是使涂层全部晶化，从而获得共晶涂层。然而，伴随体积的变化、与高热膨胀系数的高温合金基材之间存在很大的热应力，导致涂层开裂、剥落（见图24），无法进行后续苛刻工况下磨损服役。

[0138] 对比例3

[0139] 首先按照实施例1中步骤（1）获得造粒 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体，不同之处在于不经过步骤（2）热处理原位固相反应获得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体和步骤（3）复

合粉体的等离子体球化处理，而直接按照实施例1中步骤（4）获得喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层。

[0140] 对上述喷涂态 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层进行XRD和DSC分析，结果表明：① 涂层非晶相含量为54%（见图25），明显低于实施例1制备涂层所含的非晶相含量；② 涂层的玻璃化转变温度为 508°C （见图26），也明显低于实施例3制备涂层的玻璃化转变温度（ $T_g=893^\circ\text{C}$ ）。

[0141] 对比例4

[0142] Al_2O_3 涂层的制备：直接采用微米级熔融破碎的 Al_2O_3 粉料进行等离子体喷涂， Al_2O_3 粉料的中位粒径 $D_{50}=17.5\mu\text{m}$ ，等离子体喷涂参数与实施例4中制备 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层工艺参数相同。

[0143] 对比例5

[0144] Y_2O_3 涂层的制备：直接采用微米级团聚造粒的 Y_2O_3 粉料进行等离子体喷涂， Y_2O_3 粉料的中位粒径 $D_{50}=28\mu\text{m}$ ，等离子体喷涂参数与实施例4中制备 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层工艺参数相同。

[0145] 对比例6

[0146] Al_2O_3 - Cr_2O_3 涂层的制备：采用微米级熔融破碎的 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 粉料进行直接机械混合，其中 Cr_2O_3 的质量分数为70wt.%， Al_2O_3 的质量分数为30wt.%。 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 粉料的中位粒径分别为 $D_{50}=17.5\mu\text{m}$ 和 $D_{50}=16.7\mu\text{m}$ ，等离子体喷涂参数与实施例4中制备 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层工艺参数相同。

[0147] 本发明虽然已以较佳实施例公开如上，但其并不是用来限定本发明，任何本领域技术人员在不脱离本发明的主旨和范围内，都可以利用上述揭示的方法和技术内容对本发明技术方案做出可能的变动和修改。因此，凡是未脱离本发明技术方案的内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化及修饰，均属于本发明技术方案的保护范围。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种强韧、导热与高温微结构稳定一体化的非晶氧化物陶瓷复合涂层的制备方法，其特征在于，所述非晶氧化物陶瓷复合涂层为 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层，所述制备方法包括：
- (1) 将 Al_2O_3 粉末和 Y_2O_3 粉末混合，得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 混合粉体；
 - (2) 将所得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 混合粉体在 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 下热处理后，得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体；
 - (3) 采用热喷涂将所得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体喷涂在基材表面，得到所述 Al_2O_3 -YAG非晶陶瓷涂层。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）中，所述 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 混合粉体中 Al_2O_3 粉末的质量分数范围为 $50\%\sim 67\%$ ， Y_2O_3 粉末的质量分数范围为 $33\%\sim 50\%$ ；优选地，所述 Al_2O_3 粉末的主晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，所述 Y_2O_3 粉末的主晶相为 $\text{c-Y}_2\text{O}_3$ 。
- [权利要求 3] 根据权利要求1或2所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）中，将 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉末进行湿法球磨混合均匀，配置成悬浮稳定浆料后进行喷雾造粒，得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体。
- [权利要求 4] 根据权利要求1-3中任一项所述的制备方法，其特征在于，步骤（1）中，所述 Al_2O_3 粉末的粒度为 $2\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ ，所述 Y_2O_3 粉末的粒度为 $2\text{nm}\sim 2\mu\text{m}$ 。
- [权利要求 5] 根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法，其特征在于，步骤（2）中，所述热处理的时间为 $2\sim 4$ 小时。
- [权利要求 6] 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法，其特征在于，在热喷涂之前，将所得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体进行等离子体球化处理；优选地，所述等离子体球化处理的参数包括：以氩气和氢气作为等离子体气体，具体工艺参数为：氩气流量 $30\sim 40\text{slpm}$ ，氢气流量 $3\sim 7\text{slpm}$ ，电流 $350\sim 500\text{A}$ ，功率 $20\sim 35\text{kW}$ ，送粉载气氩气流量 $3\sim 4\text{slpm}$ ，送粉速率 $5\sim 15\text{g/min}$ ，喷涂距离 $200\sim 300\text{mm}$ ；更优选地，等离子体球化处理后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 复合粉体的粒度为 $20\sim 40\mu\text{m}$ 。

- [权利要求 7] 根据权利要求1-6中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述热喷涂为等离子喷涂；所述等离子体喷涂的参数包括：等离子气体氩气流量45~55slpm，等离子气体氢气流量7~10slpm，电流600~700A，功率45~50kW，送粉载气氩气流量3~4slpm，送粉速率30~40g/min，喷涂距离100~120mm。
- [权利要求 8] 根据权利要求1-7中任一项所述的制备方法，其特征在于，在热喷涂过程中保持沉积温度低于 Al_2O_3 -YAG体系的玻璃化转变温度；优选地，采用冷却的形式控制复合涂层的沉积温度低于 Al_2O_3 -YAG体系的玻璃化转变温度；更优选地，所述冷却的方式包括压缩空气、循环水或液氮冷却。
- [权利要求 9] 根据权利要求8所述的制备方法，其特征在于，所述沉积温度为100~250°C。
- [权利要求 10] 根据权利要求1-9中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述基材为金属基材、陶瓷基材、或石墨基材；优选地，在喷涂之前，对基材进行清洗和喷砂处理。

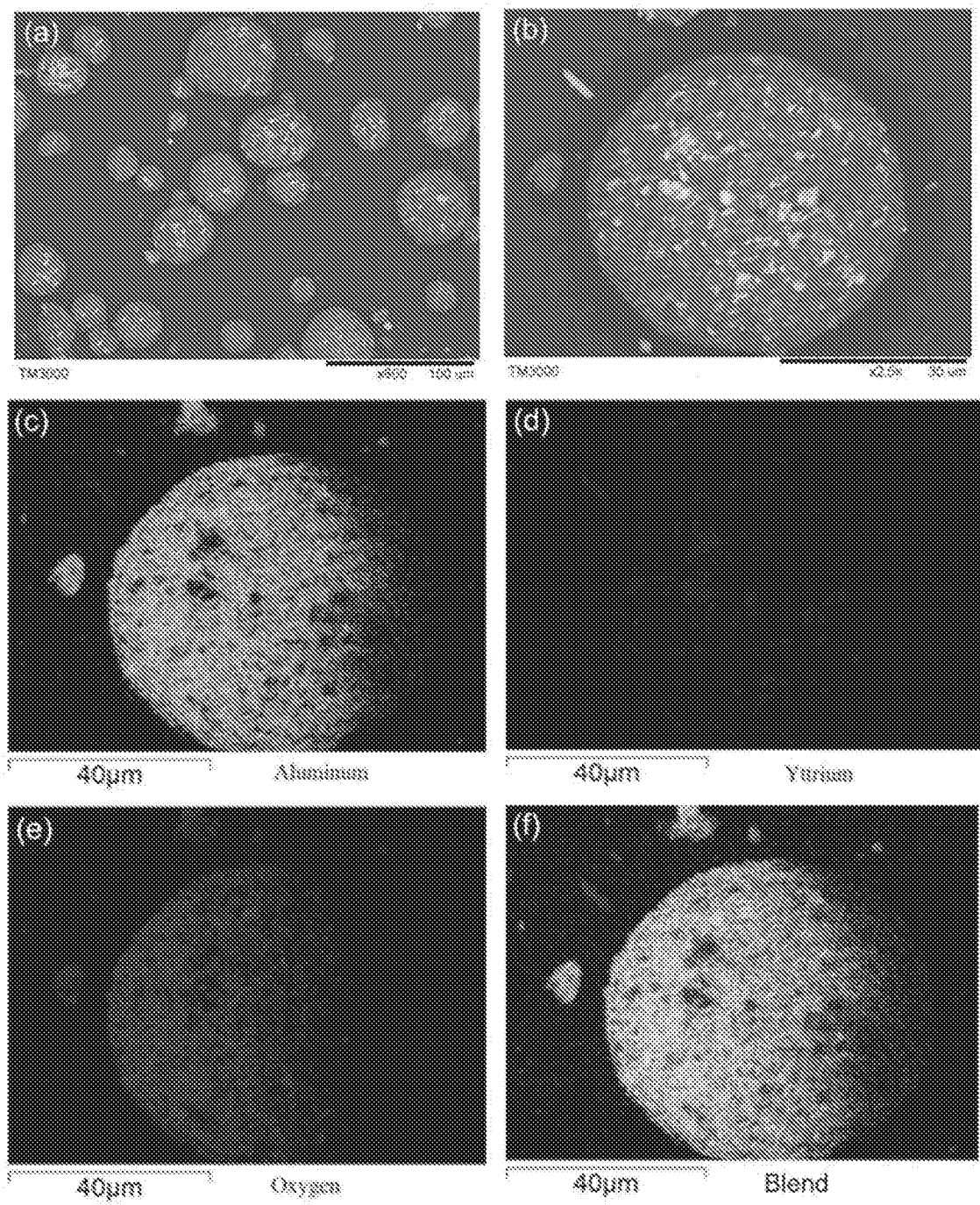


图 1

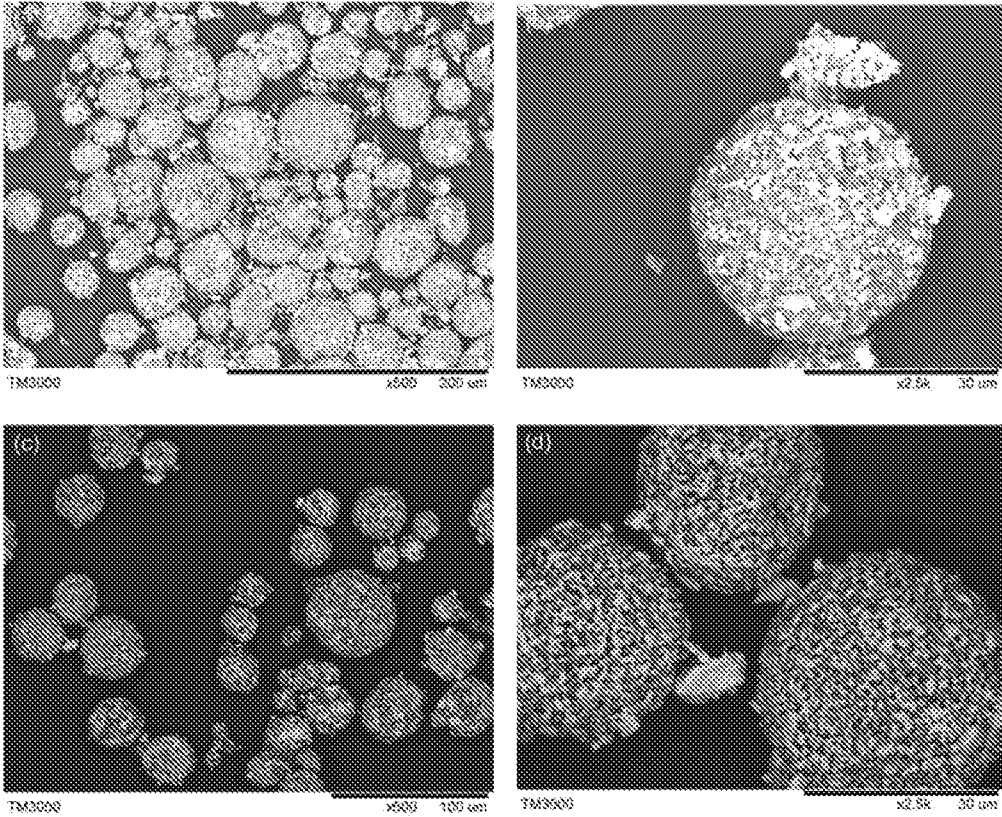


图 2

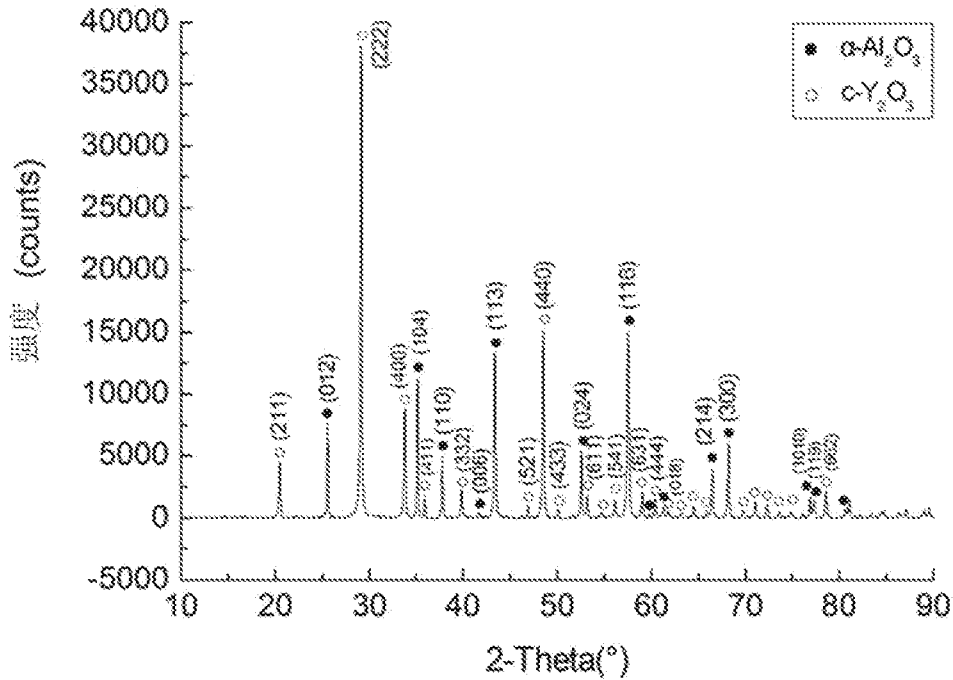


图 3

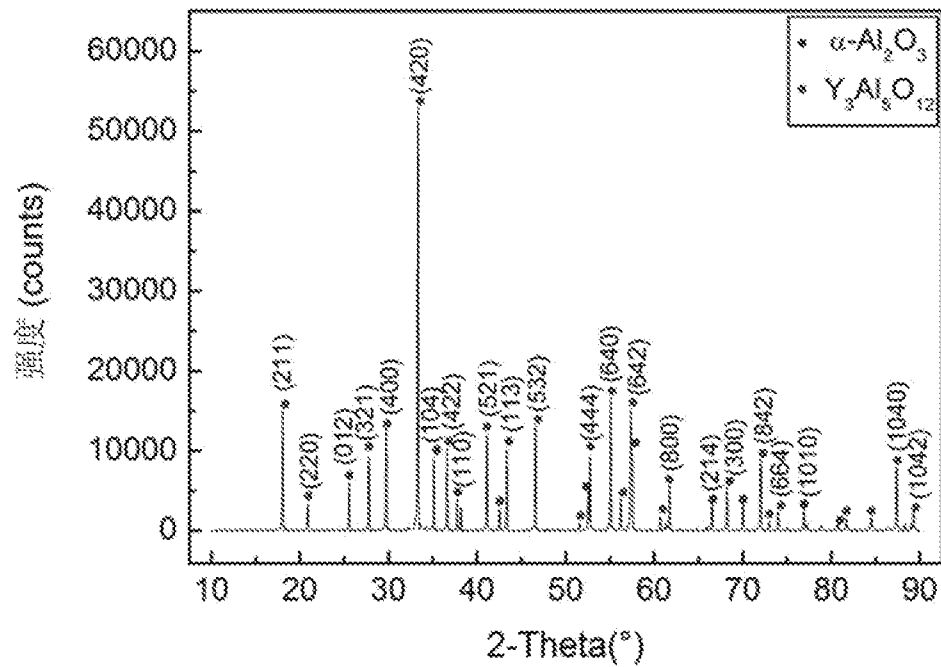


图 4

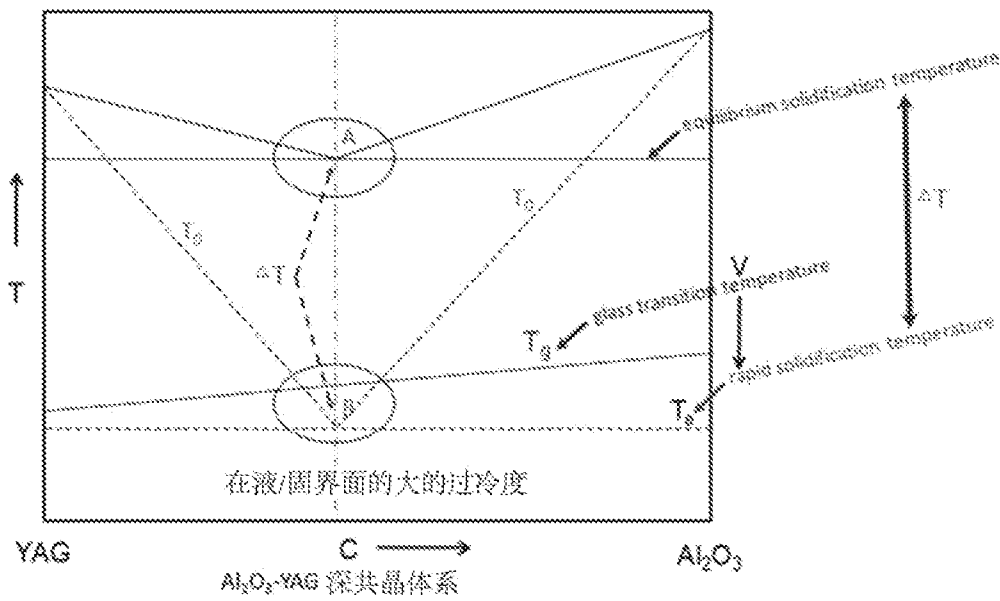


图 5

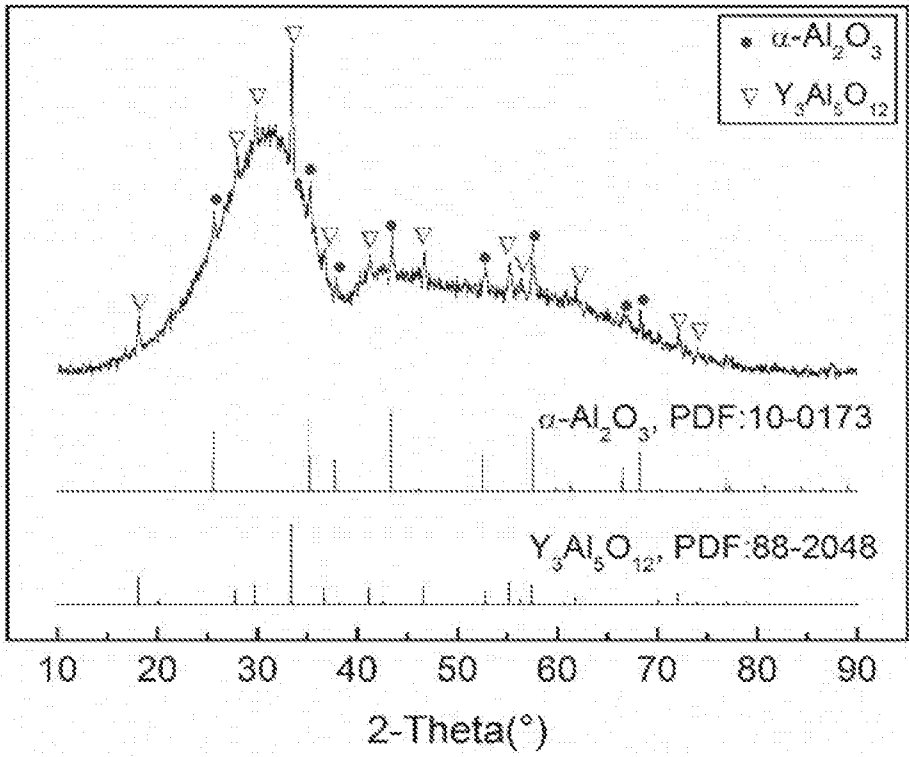


图 6

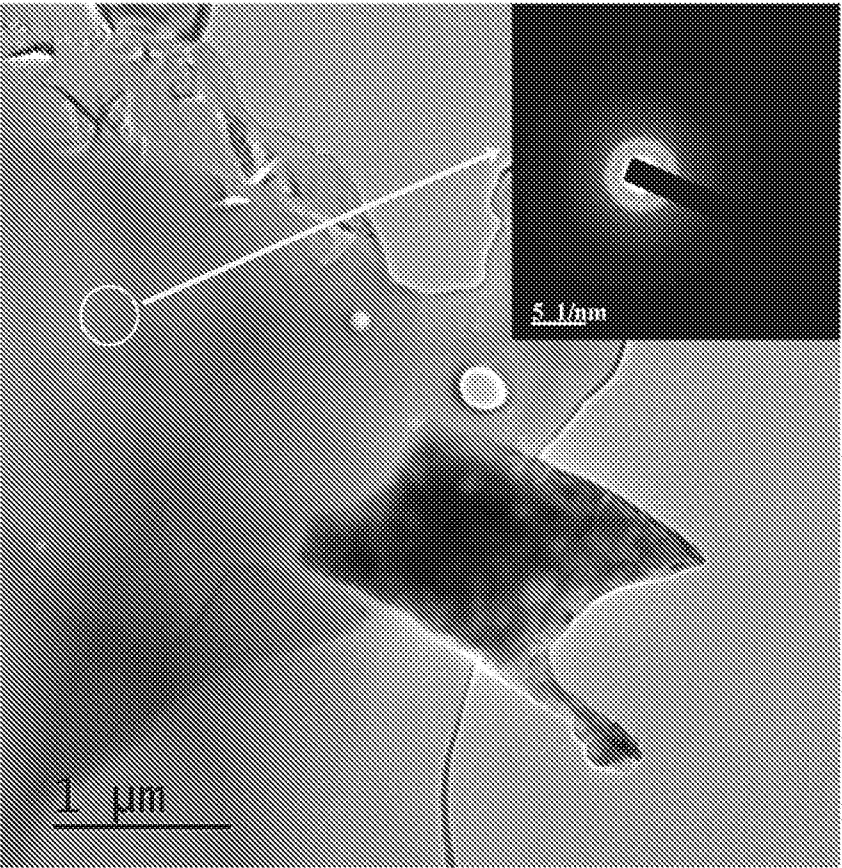


图 7

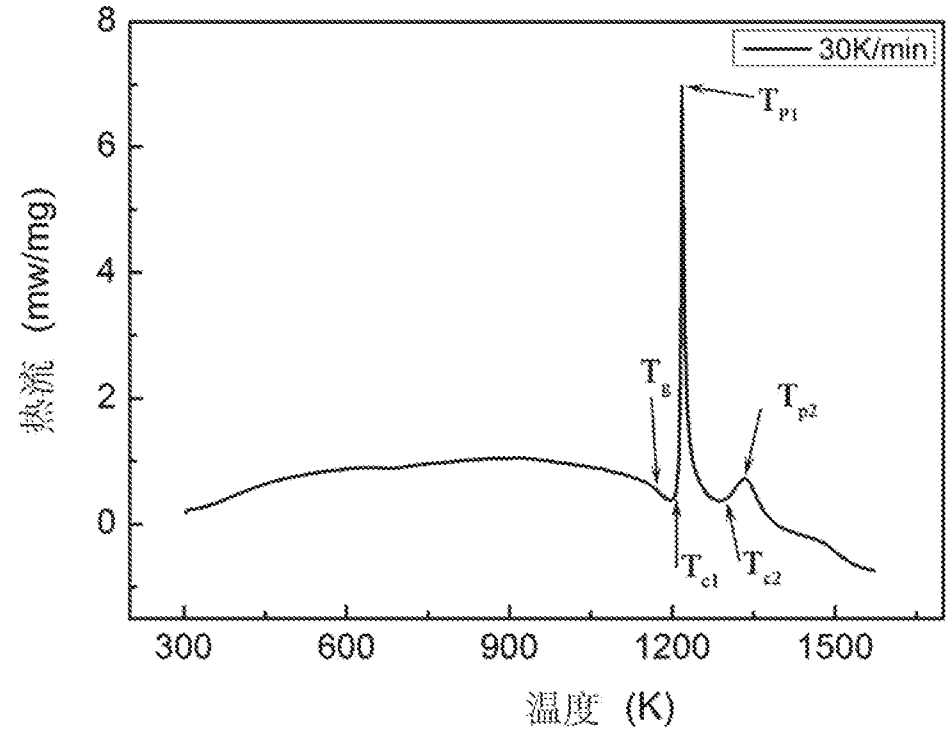


图 8

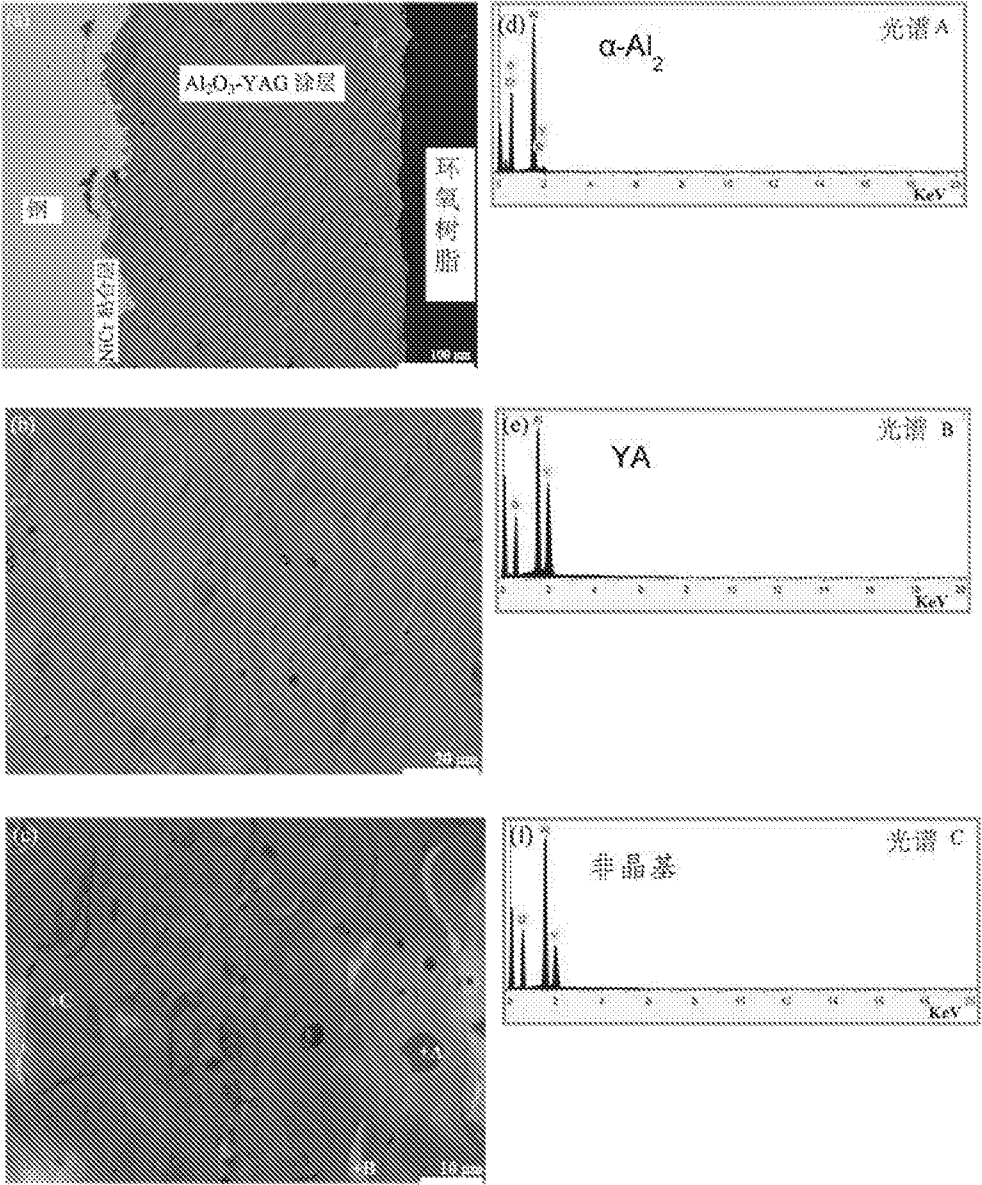


图 9

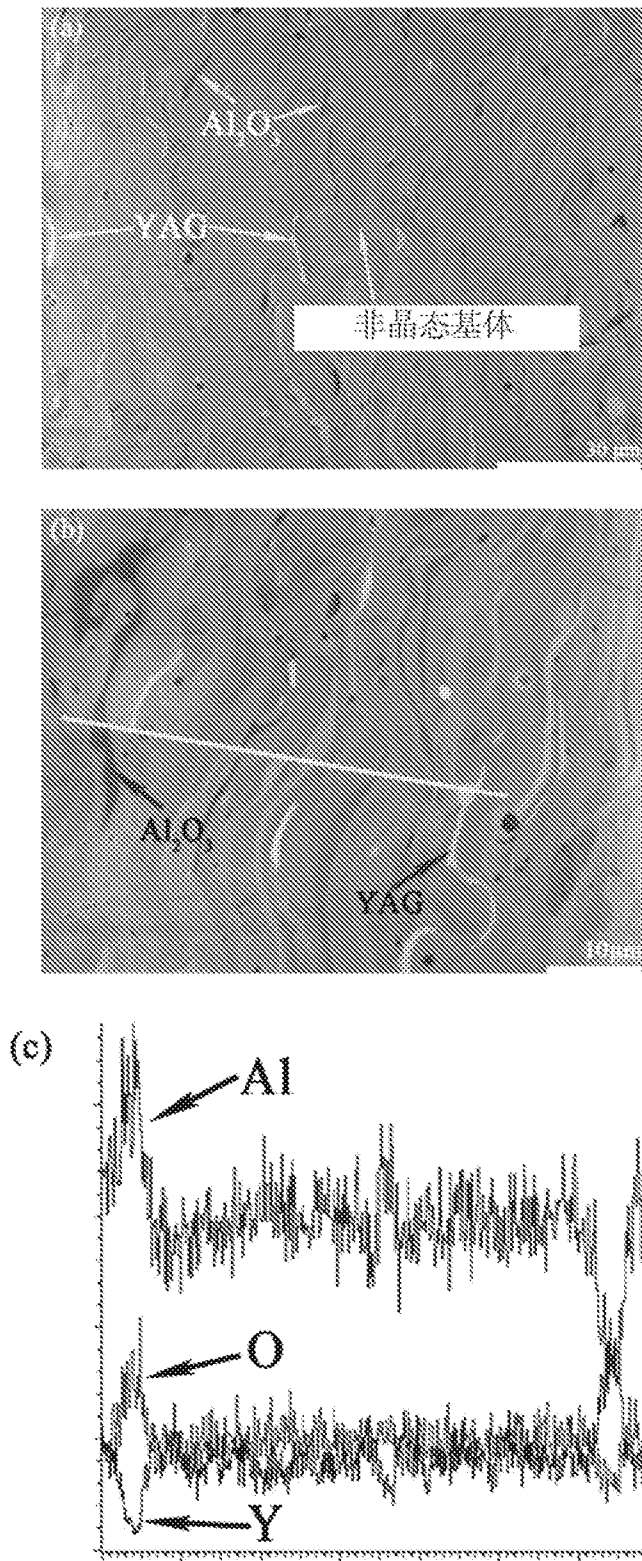


图 10

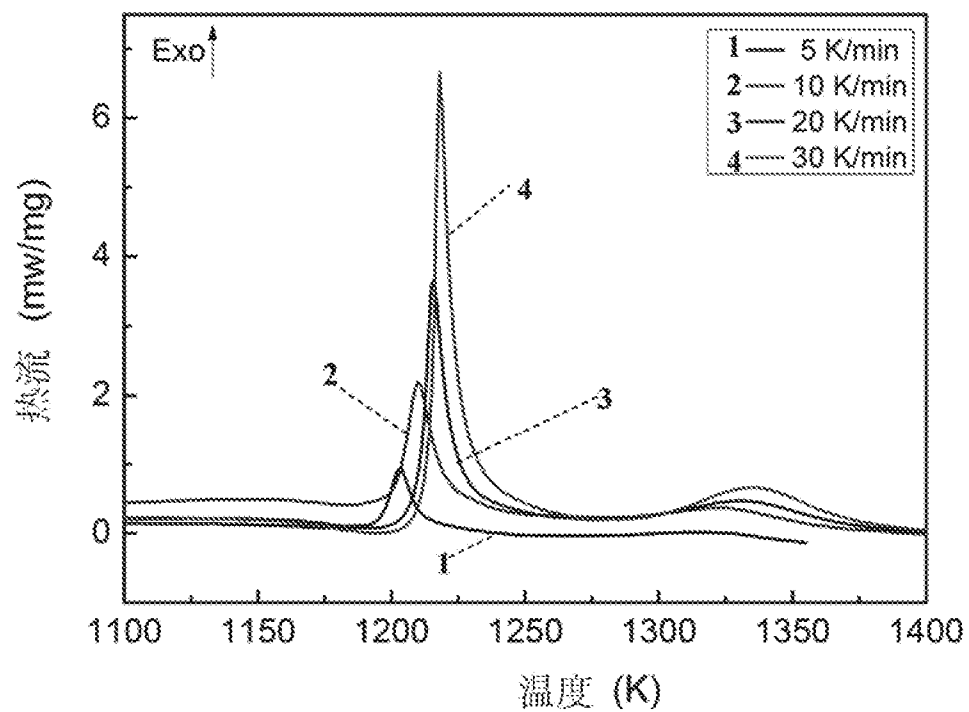


图 11

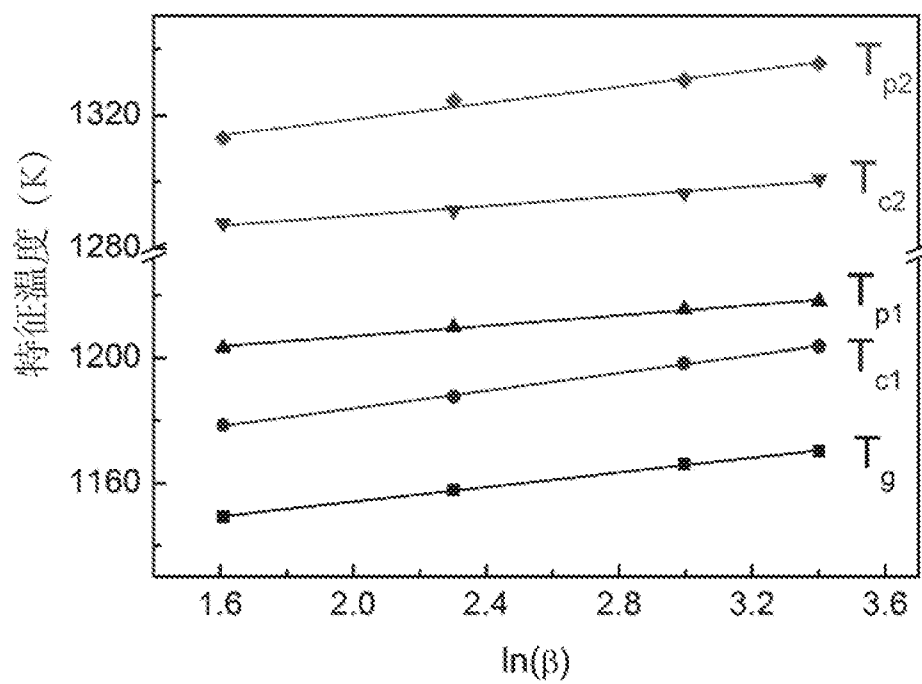


图 12

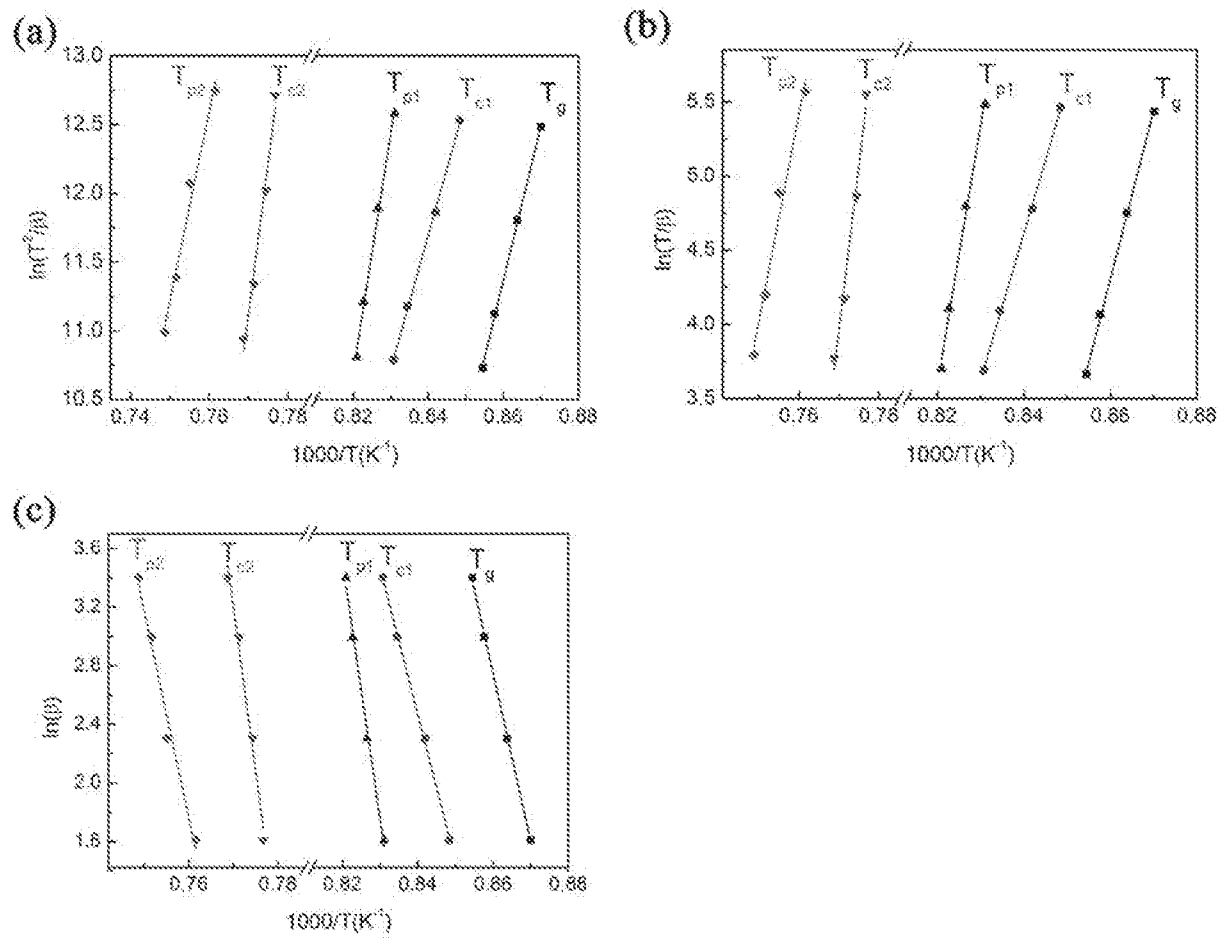


图 13

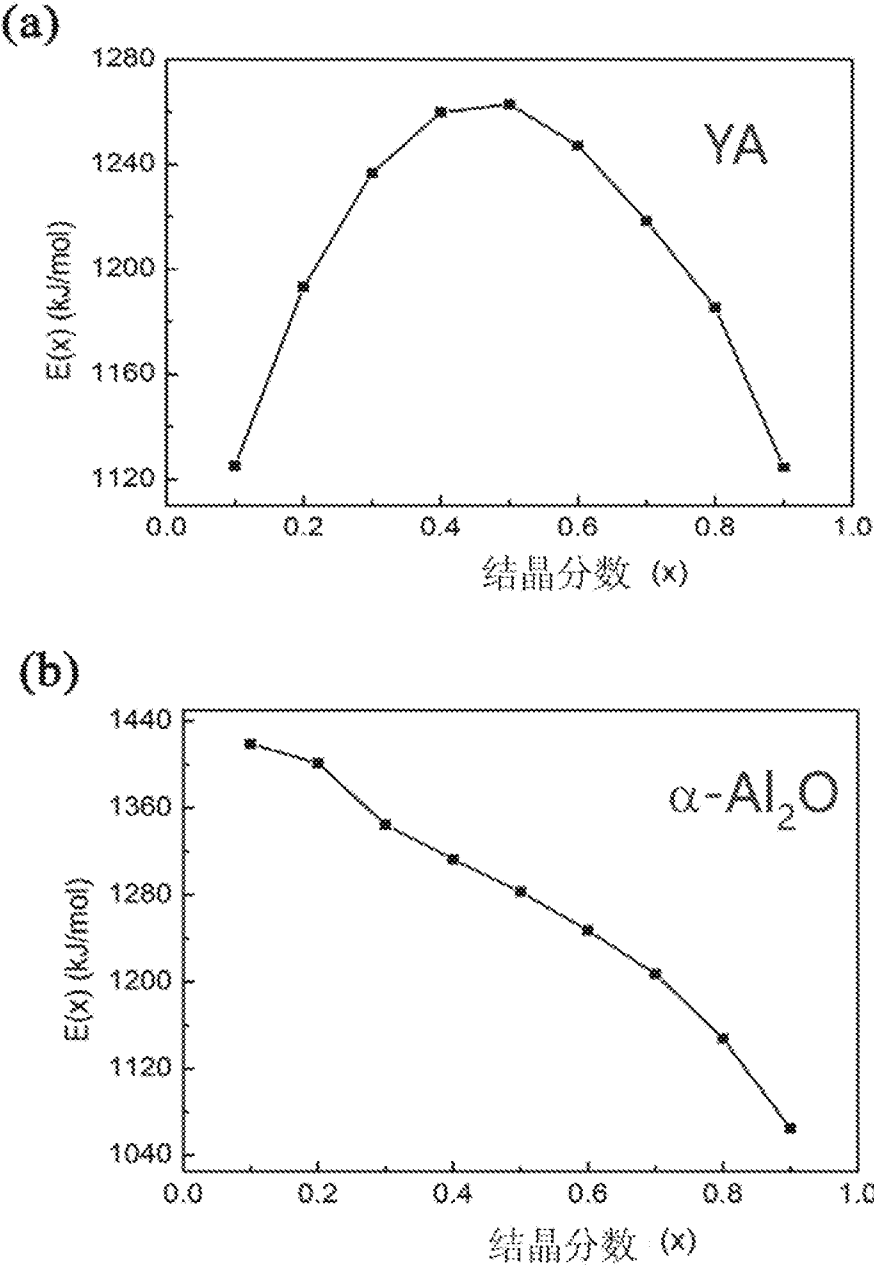


图 14

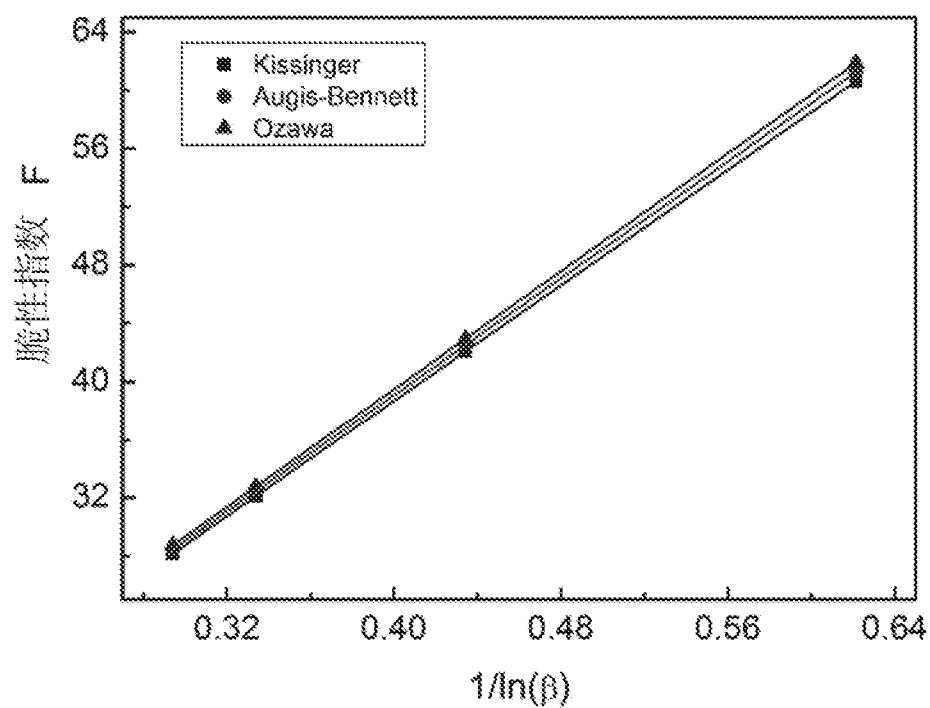


图 15

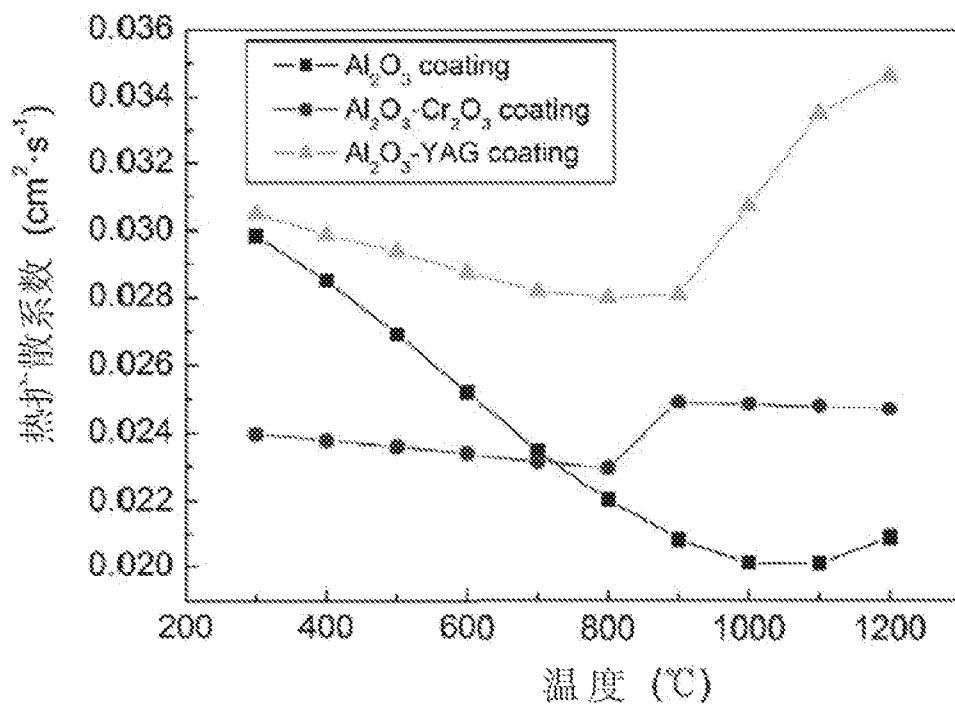


图 16

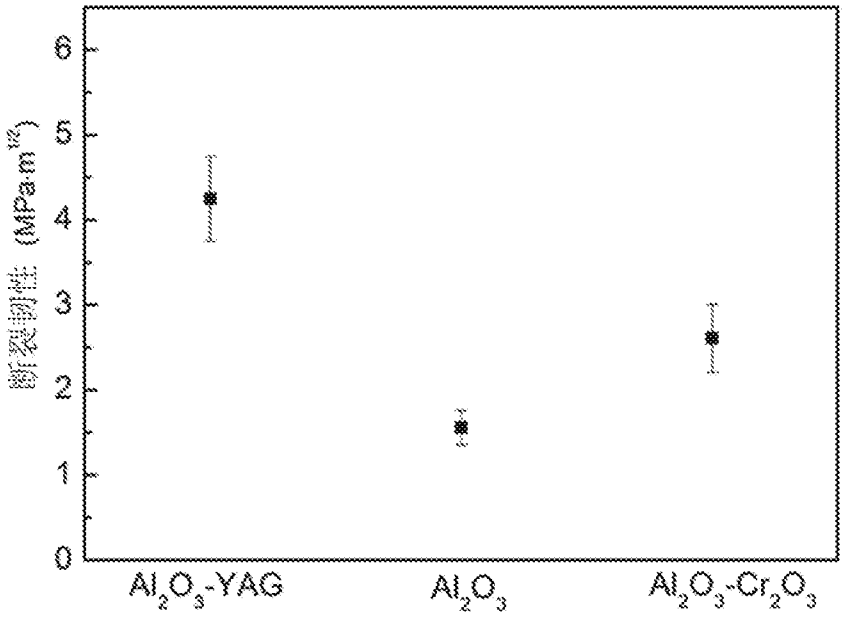


图 17

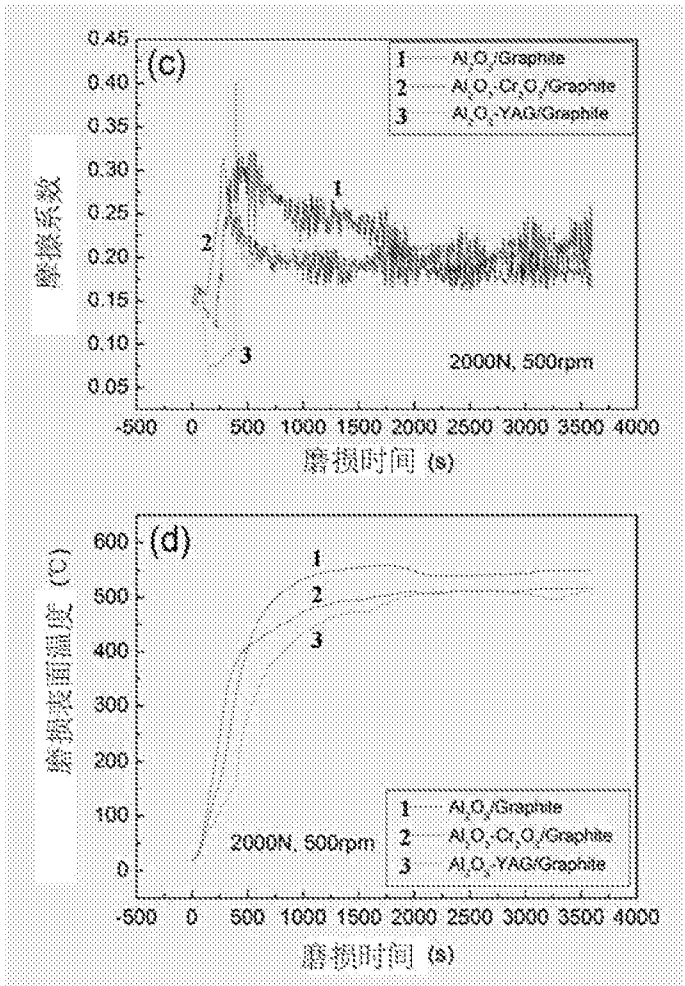
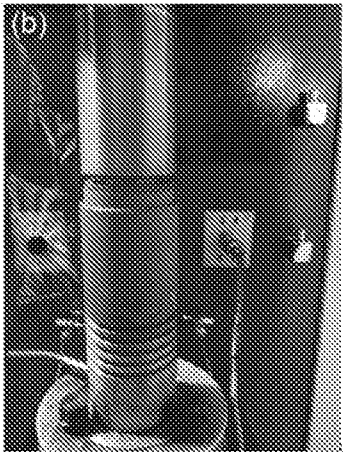
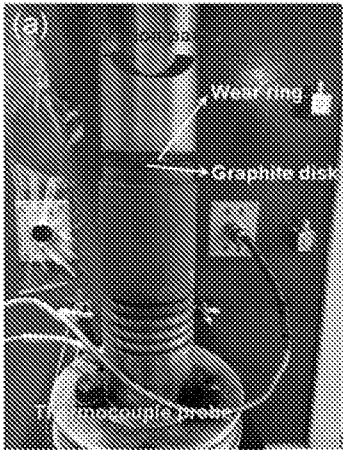


图 18

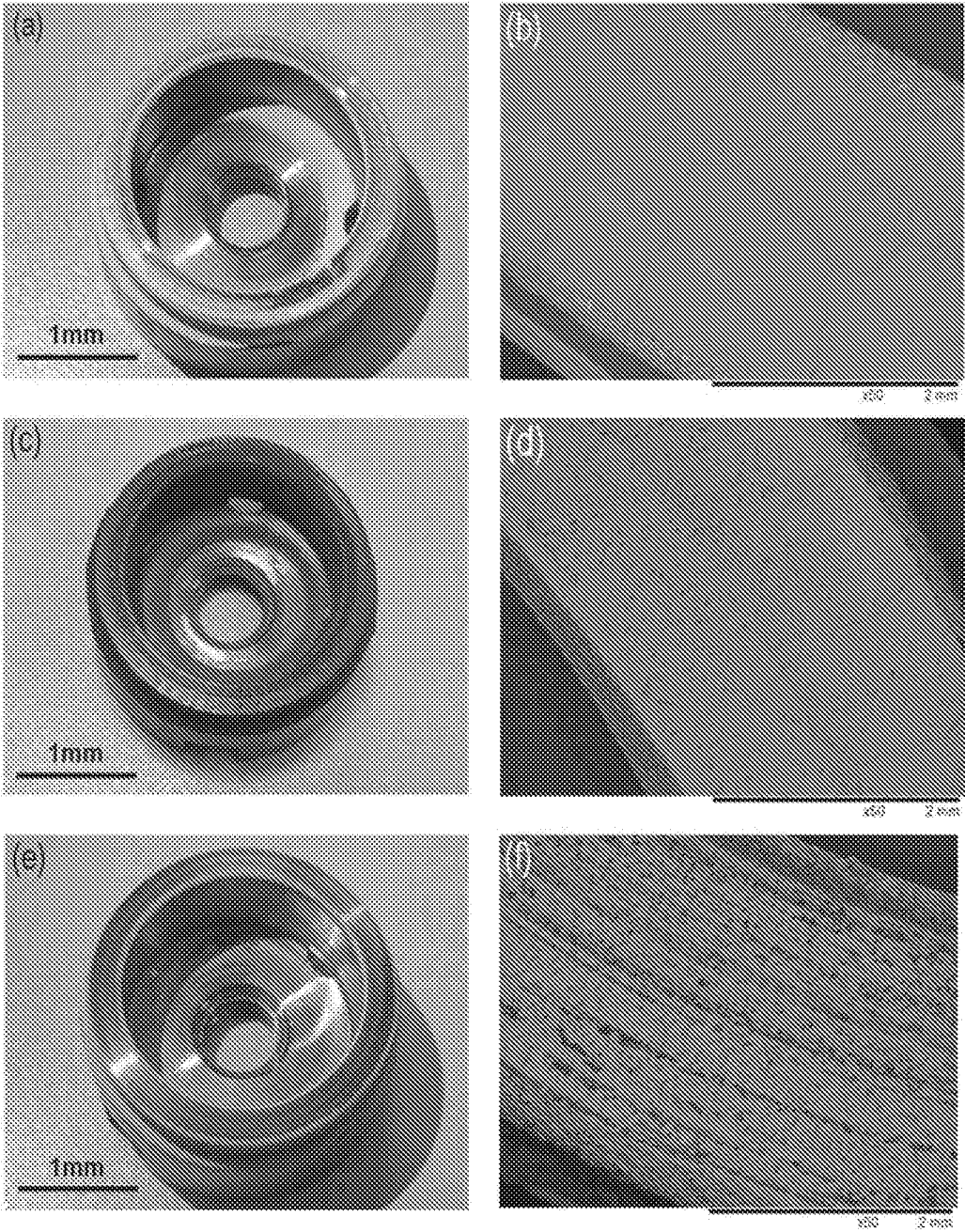


图 19

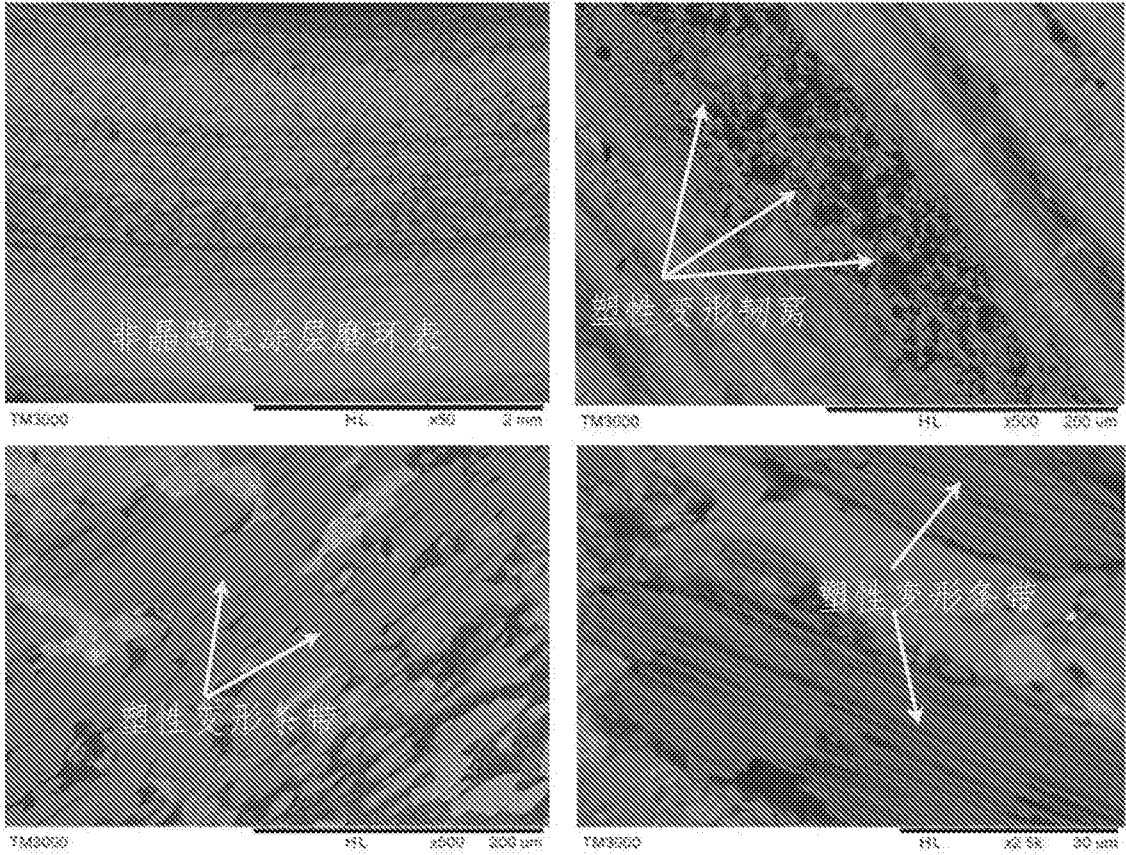


图 20

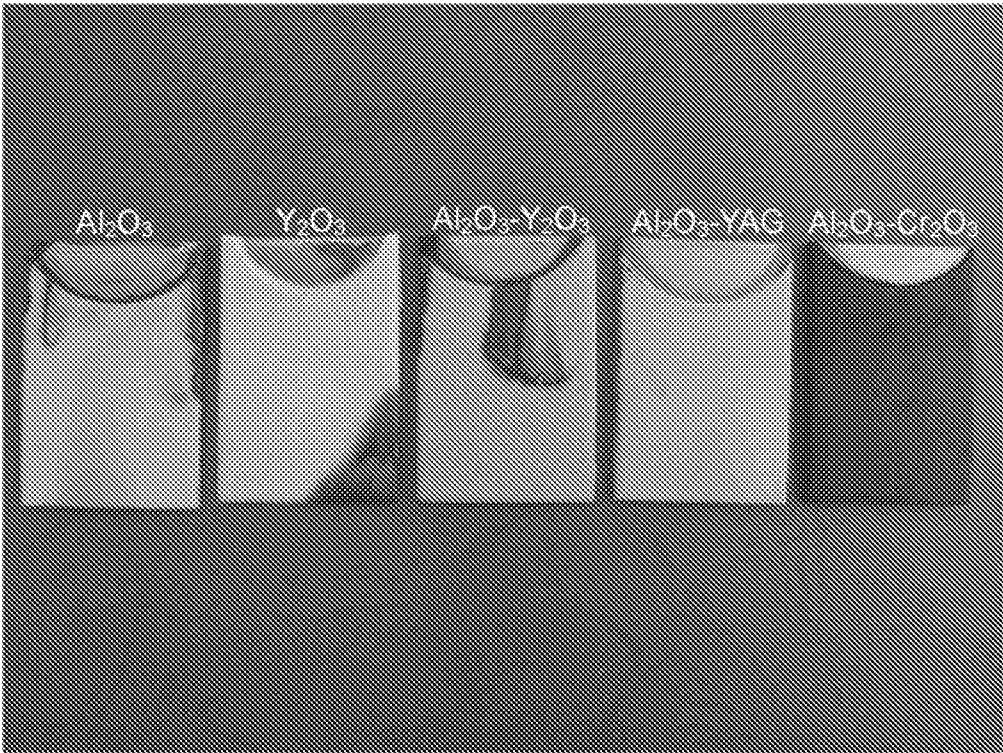


图 21

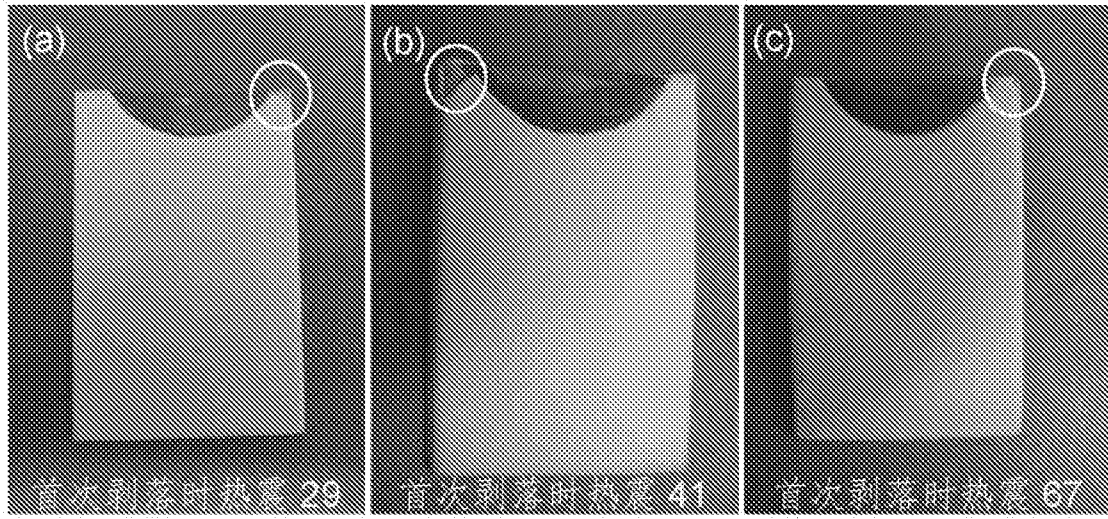


图 22

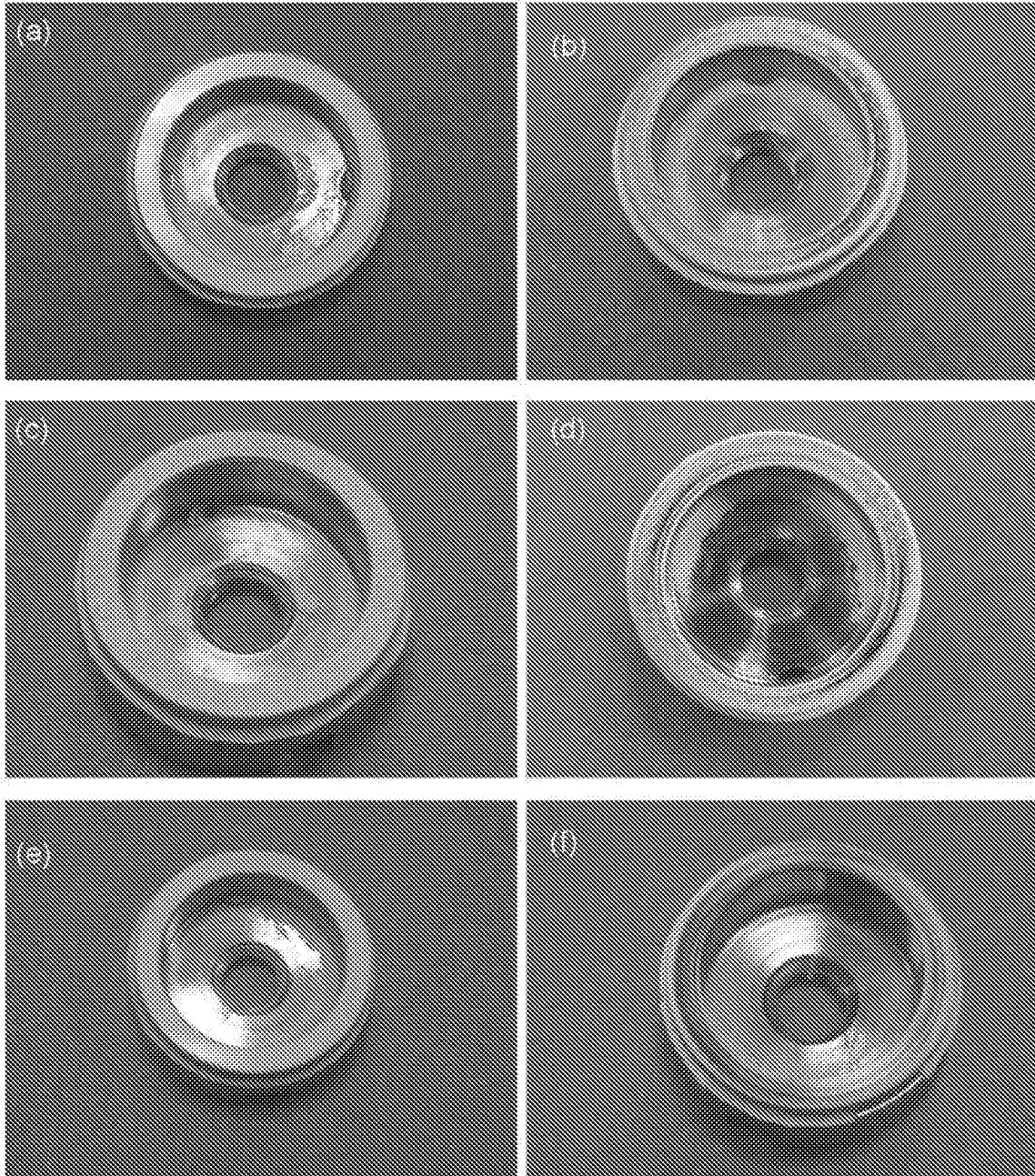


图 23

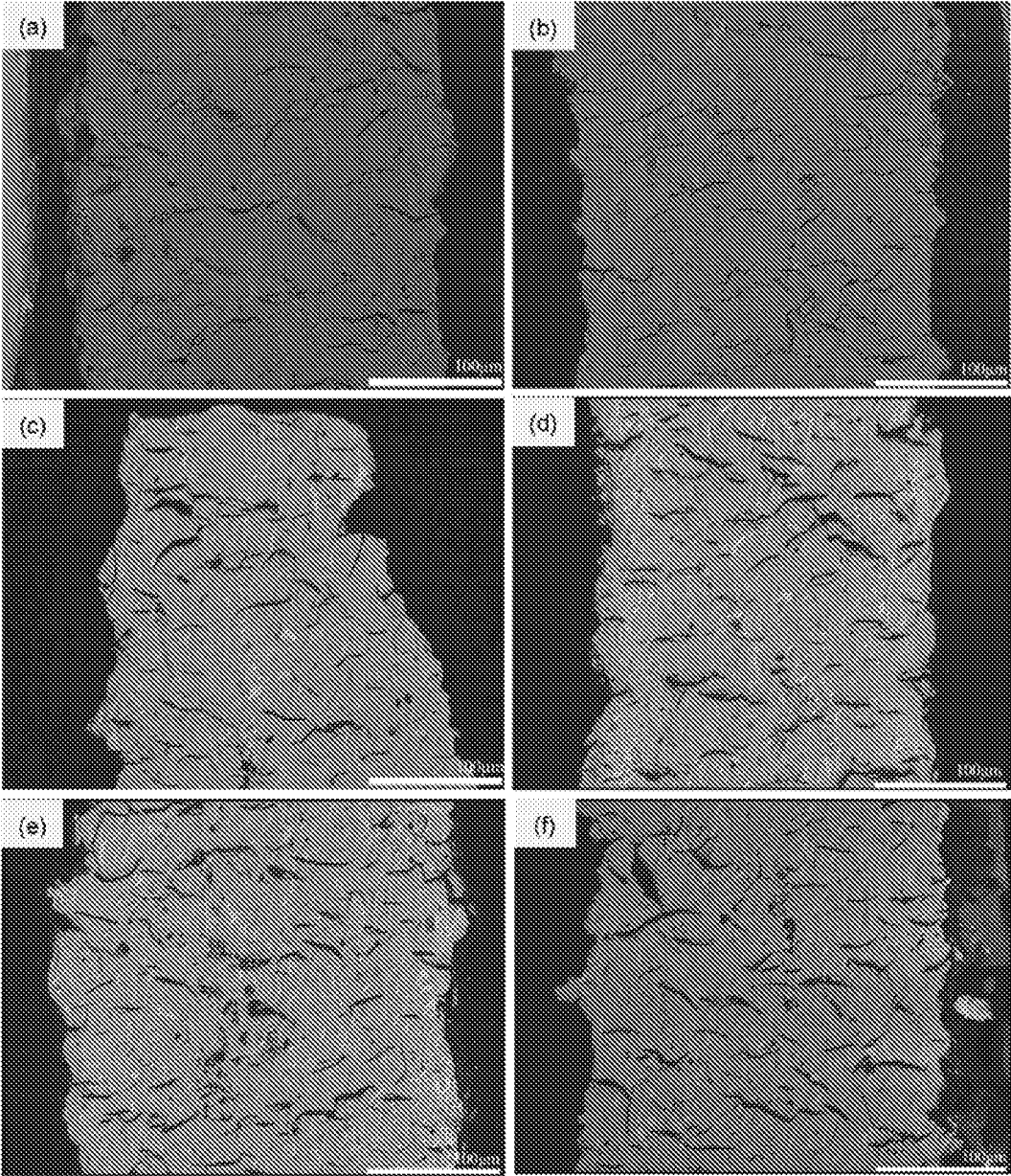


图 24

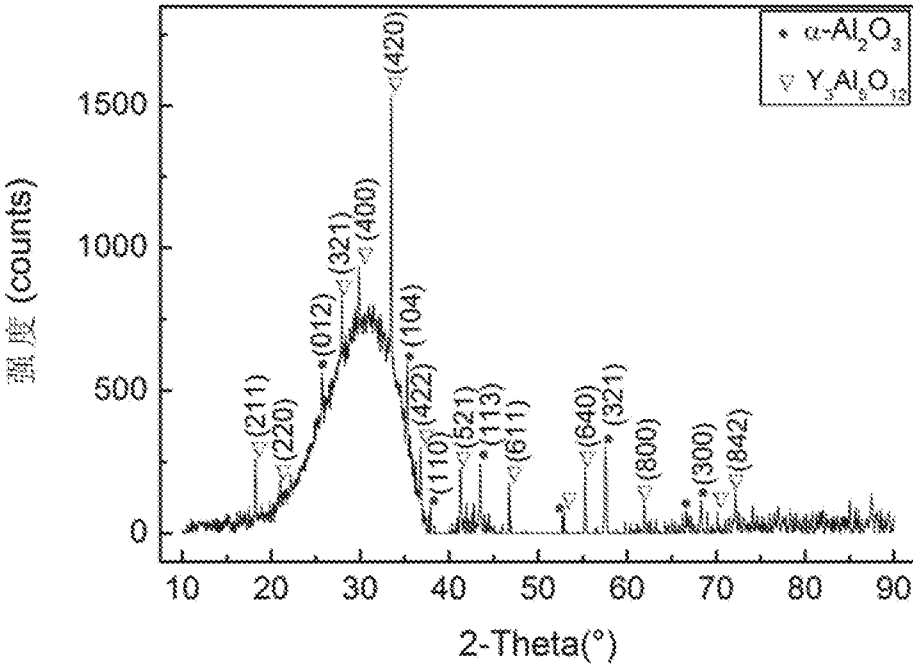


图 25

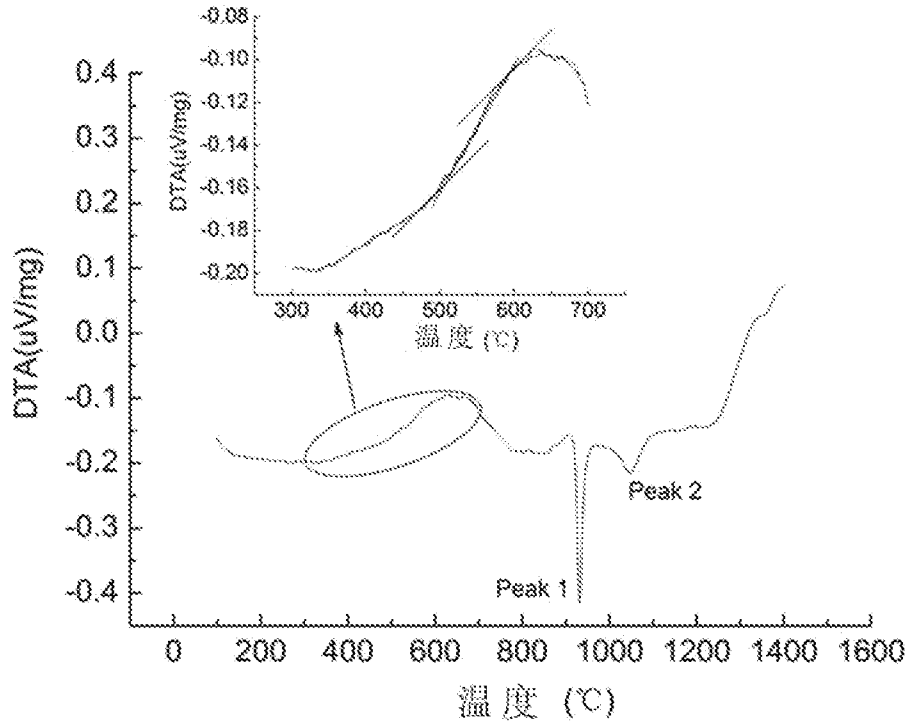


图 26

表 1:

非晶材料种类	$T_g(K)$	$T_c(K)$	$T_p(K)$	$E_c(kJ/mol)$	E_c/RT_g	$B(K/min)$
本发明的 Al_2O_3 -YAG 非晶涂层	1166.0	1198.4	1215.5	807.8	83.3	20
$Fe_{80}P_{15}C_7$	673	699	703	529	94.5	20
$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$	658	694	—	367	67.1	30
$Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$	846	898	916	415.6	59.1	20
$Cu_{52}Zr_{38}Ti_7In_3$	702	738	755	294	50.4	25
$Cu_{43}Zr_{48}Al_9$	698	772	775	263.7	45.3	20
$(Cu_{45}Zr_{45}Al_9)_{98}Y_2$	685	764	775	202.7	35.6	20
$Ga_{44}Hf_{45}$	768	808	812	469.4	73.5	20
$Zr_{67}Ni_{23}Al_8$	652	715	—	244	45.0	40
$Zr_{51}Ni_{25}Al_{24}$	758	822	—	257	40.8	40
$Co_{65}Fe_4Ni_2Si_{15}B_{14}$	809.0	828.5	830.7	471.7	70.1	20
$Co_{60}Fe_{20}B_{20}$	660	749	763	295	53.8	20
$Ni_{88}Cr_7Si_4Fe_3$	685	745	766	156	27.4	10
$Al_{88}Ni_5Y_6Ce_2$	508	530	531	186	44.0	20
$(Al_{87}Y_8Ni_5)_{85}B_{15}$	529	553.6	—	228	—	20
$Te_{67.5}Ga_{2.5}As_{30}$	—	448	453	109.4	—	25
$(Ga_2Te_2)_{12}(SnTe)_{68}$	499	534	537	293	70.6	20
$Se_{96}Te_8Pb_2$	338	385	402	84.07	29.9	20
Polystyrene	368	—	397.4	—	—	10
Polylethylene terephthalate	343	—	397.6	120	—	10
Styrene-acrylonitrile	380	—	—	—	—	10
Phenol formaldehyde resin	440	—	—	—	—	10
$BaNaB_5O_{15}$	806	918	—	283	42.2	10
$60TeO_2-15V_2O_5-3Na_2O-22Bi_2O_3$	582.0	—	623	—	—	20
$55SiO_2-10K_2O-20CaO-15MgO$	948	1219	1236	244	34.4	25
$55SiO_2-10K_2O-35MgO$	982	1249	1268	319	39.1	25
$60BaO-30B_2O_3-10SiO_2$	750	805	829	581	93.2	20
$Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.7}(PO_4)_3$	870	949	—	260	36.0	20
$Bi_2ZnOB_2O_6$	663	—	742	250.4	—	15
$ZrO_2-40Al_2O_3$	—	1153	—	—	—	20
$ZrO_2-80Al_2O_3$	—	1173	—	—	—	20

图 27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/119990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 4/11(2016.01)i; C23C 4/134(2016.01)i; C04B 35/10(2006.01)i; C04B 35/50(2006.01)i; C04B 35/505(2006.01)i; B22F 9/14(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)

C23C C04B B22F

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, CNKI, VEN, WOTXT, USTXT, EPTXT, WEB OF SCIENCE, 百度, BAIDU; 中国科学院上海硅酸盐研究所, 杨凯, 荣建, 庄寅, 倪金星, 盛靖, 邵芳, 赵华玉, 陶顺衍, 丁传贤, YAG, Y3AL5O12, 钇铝石榴石, AL2O3, 氧化铝, 三氧化二铝, (热 OR 等离子 OR 爆炸 OR 火焰) 4D 喷涂, 等离子体球化, 等离子球化, 球化, 喷涂, 非晶, 玻璃相, 陶瓷, 热处理, 喷雾造粒, yttrium aluminum garnet, ceramic, alumina, aluminium +oxide?, aluminum +oxide?, SPRAY+, amorphous, non-crystal+, non crystal+, spherical, spheroidization.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109680241 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 26 April 2019 (2019-04-26) claims 1-10	1-10
X	荣建 (RONG, Jian). "Al2O3-Y2O3体系非晶/共晶耐磨复合涂层制备及结构与性能研究 (Preparation, Structure and Performance of Al2O3-Y2O3 System Amorphous/eutectic Wear Resistant Composite Coating)" 中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑 (Science-Engineering (A), China Doctoral Dissertations Full-Text Database), No. 1, 15 January 2019 (2019-01-15), ISSN: 1674-022X, pp. B022-77	1-10
X	Rong, Jian et al. "Non-isothermal crystallization kinetics of Al2O3-YAG amorphous ceramic coating deposited via plasma spraying" J Am Ceram Soc., Vol. 101, No. 7, 19 January 2018 (2018-01-19), ISSN: 0002-7820, pp. 2888-2900	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

19 December 2019

Date of mailing of the international search report

12 February 2020

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

International application No.

PCT/CN2019/119990

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YANG, Kai et al. "Excellent wear resistance of plasma-sprayed amorphous Al ₂ O ₃ -Y ₃ Al ₅ O ₁₂ ceramic coating" <i>Surface & Coatings Technology</i> , Vol. 326, 17 July 2017 (2017-07-17), ISSN: 0257-8972, pp. 96-102	1-10
X	CN 105603352 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 May 2016 (2016-05-25) description, specific embodiment	1-10
A	王春杰等 (WANG, Chunjie et al.). <i>纳米热障涂层材料</i> (Non-official translation: <i>Nano Thermal Barrier Coating Material</i>), 30 June 2017 (2017-06-30), pp. 21 and 22, Metallurgical Industry Press ISBN 978-7-5024-7532-1	1-10
A	CN 103194715 A (INSTITUTE OF MICROELECTRONICS OF THE CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 July 2013 (2013-07-10) entire document	1-10
A	JP 2003048783 A (TOSHIBA CERAMICS CO.) 21 February 2003 (2003-02-21) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/119990

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109680241	A	26 April 2019	None			
CN	105603352	A	25 May 2016	CN	105603352	B	24 July 2018
CN	103194715	A	10 July 2013	CN	103194715	B	01 July 2015
JP	2003048783	A	21 February 2003	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/119990

A. 主题的分类 C23C 4/11(2016.01)i; C23C 4/134(2016.01)i; C04B 35/10(2006.01)i; C04B 35/50(2006.01)i; C04B 35/505(2006.01)i; B22F 9/14(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) C23C C04B B22F 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, CNKI, VEN, WOTXT, USTXT, EPTXT, WEB OF SCIENCE, 百度, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 杨凯, 荣建, 庄寅, 倪金星, 盛靖, 邵芳, 赵华玉, 陶顺衍, 丁传贤, YAG, Y3AL5012, 钇铝石榴石, AL2O3, 氧化铝, 三氧化二铝, (热 OR 等离子 OR 爆炸 OR 火焰) 4D 喷涂, 等离子体球化, 等离子球化, 球化, 喷涂, 非晶, 玻璃相, 陶瓷, 热处理, 喷雾造粒, yttrium alumina garnet, ceramic, alumina, aluminium +oxide?, aluminum +oxide?, SPRAY+, amorphous, non-crystal+, non crystal+, spherical, spheroidization.														
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>PX</td> <td>CN 109680241 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2019年 4月 26日 (2019 - 04 - 26) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>荣建. "Al2O3-Y2O3体系非晶/共晶耐磨复合涂层制备及结构与性能研究" 中国博士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑, 第1期, 2019年 1月 15日 (2019 - 01 - 15), ISSN: 1674-022X, 第B022-77页</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Jian Rong等. "Non-isothermal crystallization kinetics of Al2O3-YAG amorphous ceramic coating deposited via plasma spraying" J Am Ceram Soc., 第101卷, 第7期, 2018年 1月 19日 (2018 - 01 - 19), ISSN: 0002-7820, 第2888-2900页</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	PX	CN 109680241 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2019年 4月 26日 (2019 - 04 - 26) 权利要求1-10	1-10	X	荣建. "Al2O3-Y2O3体系非晶/共晶耐磨复合涂层制备及结构与性能研究" 中国博士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑, 第1期, 2019年 1月 15日 (2019 - 01 - 15), ISSN: 1674-022X, 第B022-77页	1-10	X	Jian Rong等. "Non-isothermal crystallization kinetics of Al2O3-YAG amorphous ceramic coating deposited via plasma spraying" J Am Ceram Soc., 第101卷, 第7期, 2018年 1月 19日 (2018 - 01 - 19), ISSN: 0002-7820, 第2888-2900页	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
PX	CN 109680241 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2019年 4月 26日 (2019 - 04 - 26) 权利要求1-10	1-10												
X	荣建. "Al2O3-Y2O3体系非晶/共晶耐磨复合涂层制备及结构与性能研究" 中国博士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑, 第1期, 2019年 1月 15日 (2019 - 01 - 15), ISSN: 1674-022X, 第B022-77页	1-10												
X	Jian Rong等. "Non-isothermal crystallization kinetics of Al2O3-YAG amorphous ceramic coating deposited via plasma spraying" J Am Ceram Soc., 第101卷, 第7期, 2018年 1月 19日 (2018 - 01 - 19), ISSN: 0002-7820, 第2888-2900页	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 12月 19日		国际检索报告邮寄日期 2020年 2月 12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		授权官员 危灿 电话号码 86-(20)-28950770												

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Kai Yang等. "Excellent wear resistance of plasma-sprayed amorphous Al203 - Y3Al5012 ceramic coating" Surface & Coatings Technology, 第326卷, 2017年 7月 17日 (2017 - 07 - 17), ISSN: 0257-8972, 第96-102页	1-10
X	CN 105603352 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 具体实施方式	1-10
A	王春杰等. 纳米热障涂层材料, 2017年 6月 30日 (2017 - 06 - 30), 第21-22页 冶金工业出版社 ISBN 978-7-5024-7532-1	1-10
A	CN 103194715 A (中国科学院微电子研究所) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 全文	1-10
A	JP 2003048783 A (TOSHIBA CERAMICS CO) 2003年 2月 21日 (2003 - 02 - 21) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/119990

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	109680241	A	2019年 4月 26日	无	
CN	105603352	A	2016年 5月 25日	CN 105603352	B 2018年 7月 24日
CN	103194715	A	2013年 7月 10日	CN 103194715	B 2015年 7月 1日
JP	2003048783	A	2003年 2月 21日	无	