



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1502663 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200310118040.8

(22) 申请日 2003.11.24

(30) 优先权数据

02406010.5 2002.11.22 EP

(73) 专利权人 苏舍美特科(美国)公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 R·J·达马尼 K·霍内格尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 崔幼平

(51) Int. Cl.

C09D 5/03(2006.01)

C09D 1/00(2006.01)

B32B 18/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 6203927 B1, 2001.03.20, 说明书第3栏
第6行至第4栏第11行.

US 5059095 A, 1991.10.22, 说明书第3栏第
25行至第28行.

US 4996117 A, 1991.02.06, 摘要, 说明书第
2栏第52行至第4栏第33行.

US 5722379 A, 1998.03.03, 说明书第3栏第
65行至第4栏第29行, 附图2、3.

CN 1175984 A, 1998.03.11, 摘要, 说明书第
4页第20行至第7页第7行, 实施例, 附图1-5.

EP 1225251 A2, 2002.07.04, 摘要, 说明书第
1栏第24-39行, 第6栏第16-30行, 图3.

WO 9942630 A1, 1999.08.26, 说明书第15页
末段至第29页, 附图8、9、11.

US 4996117 A, 1991.02.06, 摘要, 说明书第
2栏第52行至第4栏第33行.

审查员 王莉敏

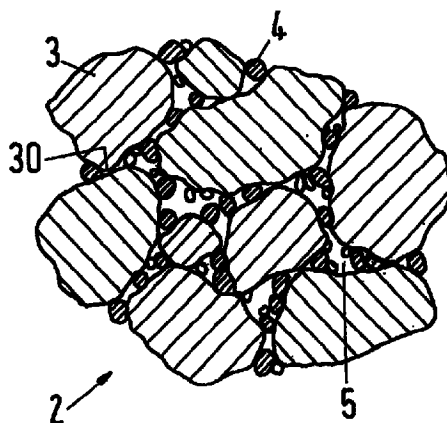
权利要求书 2 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于制造在高温下仍能耐热的绝热层的喷涂
粉末

(57) 摘要

可以使用该喷涂粉末制造在高温下仍能耐热的绝热层。这类称为TBC的涂层,可用热喷涂法在基体上生成。该基体可以有一层或几层已经涂覆的部分涂层,特别是底层涂料。至少使用一种绝热功能材料,一方面它有比基体低的导热性,另一方面在高温下它形成化学和热的稳定相。该喷涂粉末包括各自有成团状微观结构(2)的各种颗粒(1),微观结构是由许多微粒(3)互相粘结在一起构成。这些微粒是由该功能材料或多种功能材料组成。存在由一种添加剂(4)或多种添加剂组成的至少一种别的组份。这种别的组份是极细地散布在该功能材料微粒(3)的表面(30)上分布的,即主要在它们的边界区。给定形式或变换形式的该别的组份对烧结化合物施加阻碍或消除的影响,在高温下在功能材料微粒之间可能形成烧结汇合物。



1. 一种喷涂粉末,用于制造在高温下仍能耐热的、通过热喷涂法在基体上制造的绝热层,其中该基体已经被涂覆以一层或几层部分涂层,且使用至少一种绝热功能材料,它一方面有比基体低的导热性,另一方面在高温下它形成化学和热稳定相,

其特征在于该喷涂粉末包括颗粒,颗粒有由许多微粒互相粘结形成的团状微观结构,这些微粒是由该至少一种绝热功能材料组成,至少一种别的组份是由一种添加剂或多种添加剂组成,这种别的组份是细微地散布在该绝热功能材料微粒的表面上分布的,该别的组份对烧结化合物施加阻碍或消除的影响,烧结化合物在高温下形成在绝热功能材料微粒之间,其中在微粒与相邻的微粒接触的表面处,微孔产生低质量的边界区。

2. 如权利要求 1 所述的喷涂粉末,其特征在于对所有组份来说,由一种添加剂和多种添加剂形成的组份其比例不大于 5mol%,且绝热功能材料微粒的平均直径 d_{50} 大于 1nm 和小于 10 μm 且喷涂粉末的颗粒的平均直径 d_{50} 在 1 μm 到 100 μm 的范围内。

3. 如权利要求 1 所述的喷涂粉末,其特征在于该添加剂或多种添加剂以包含金属盐的相沉积在颗粒的绝热功能材料微粒之间,其中盐能够热变换成金属氧化物,从而该添加剂仅采取有效的形式,在通过热处理工序使盐变换之后影响烧结化合物。

4. 如权利要求 1 所述的喷涂粉末,其特征在于颗粒包含朝向颗粒外表面开口的连通的微孔空间且该添加剂或多种添加剂沉积在这些微孔空间内还有外表面上。

5. 如权利要求 1 所述的喷涂粉末,其特征在于绝热功能材料微粒包括一种或几种下述的材料:

— 氧化锆;

— 陶瓷材料;

— 磁铅石相 $\text{MMeAl}_{11}\text{O}_{19}$,

式中 $\text{M} = \text{La}, \text{Nd}$ 和 $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}$;

同时该添加剂或多种添加剂包括 Al- , Mg- 和 / 或 La- 的氧化物、钇铝氧化物或尖晶石的至少其中一种。

6. 如权利要求 5 所述的喷涂粉末,其特征在于所述氧化锆是稳定的氧化锆 YSZ。

7. 如权利要求 5 所述的喷涂粉末,其特征在于所述陶瓷材料有烧绿石结构 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, 其中 A 和 B 以阳离子形式 A^{n+} 和 B^{m+} 存在,对它们的电荷 n^+ 和 m^+ 应用几对数值 $n, m = 3, 4$ 或 $2, 5$, 选择下列的化学元素作为 A 和 B:

$\text{A} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ 的其中之一或若干;

$\text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}$ 或 Ti 。

8. 如权利要求 5 所述的喷涂粉末,其特征在于所述陶瓷材料有烧绿石结构的通用分子式 $\text{A}_{2-x}\text{B}_{2+x}\text{O}_{7-y}$, 其中 x 和 y 是正数,小于 1, 其中 A 和 B 以阳离子形式 A^{n+} 和 B^{m+} 存在,对它们的电荷 n^+ 和 m^+ 应用几对数值 $n, m = 3, 4$ 或 $2, 5$, 选择下列的化学元素作为 A 和 B:

$\text{A} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ 的其中之一或若干;

$\text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}$ 或 Ti 。

9. 如权利要求 7 所述的喷涂粉末,其特征在于所述陶瓷材料是锆酸钪。

10. 如权利要求 8 所述的喷涂粉末,其特征在于所述陶瓷材料是锆酸钪。

11. 如权利要求 1 所述的喷涂粉末,其特征在于每种添加剂或者它的能够有效地影响烧结过程的变换形式是不可与绝热功能材料拌和的,从而基本上避免扩散到绝热功能材料

中。

12. 生产如权利要求 1 至 11 中任一项所述的喷涂粉末的方法,该喷涂粉末具有颗粒,颗粒有由许多微粒互相粘结形成的团状微观结构,这些微粒是由至少一种绝热功能材料组成,至少一种别的组份是由一种添加剂或多种添加剂组成,这种别的组份是细微地散布在该绝热功能材料微粒的表面上分布的,该别的组份对烧结化合物施加阻碍或消除的影响,烧结化合物形成在绝热功能材料微粒之间,该方法包括在微粒与相邻的微粒接触的表面处,微孔产生低质量的边界区,并且其中

A1) 通过浸渍法将至少其中一种添加剂加入到绝热功能材料微粒的多孔团粒中,或者

A2) 用绝热功能材料微粒和精细散布的添加剂或添加剂的均匀或乳化溶液的混合物制造团粒。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其特征在于,在第一步,将添加剂以金属盐溶液的形式加到团状微观结构或者将添加剂与绝热功能材料微粒混合,从而这些盐能够热转化成金属氧化物,在第二步干燥该混合物,和在第三步通过热处理将盐转换成有效地影响烧结过程的形式。

14. 如权利要求 12 所述的方法,其特征在于,在结束的步骤中将团粒短时间内放入到等离子的火焰从而产生部分熔化。

15. 一种涂覆的基体,用按照权利要求 1 至 11 中任一项所述的喷涂粉末制造,包括由喷涂粉末生产的绝热层,该喷涂粉末包括颗粒,颗粒有由许多微粒互相粘结形成的团状微观结构,这些微粒是由至少一种绝热功能材料组成,至少一种别的组份是由一种添加剂或多种添加剂组成,这种别的组份是细微地散布在该绝热功能材料微粒的表面上分布的,该别的组份对烧结化合物施加阻碍或消除的影响,烧结化合物形成在绝热功能材料微粒之间,其中在微粒与相邻的微粒接触的表面处,微孔产生低质量的边界区。

16. 如权利要求 1 所述的喷涂粉末,其中该别的组份是细微地散布在表面的边界区。

17. 如权利要求 2 所述的喷涂粉末,其中由该添加剂和多种添加剂形成的组份其比例最大为 3mol%。

18. 如权利要求 5 所述的喷涂粉末,其中尖晶石包括镁铝氧化物。

19. 如权利要求 12 所述的喷涂粉末,其中通过浆液的喷涂干燥和接着的煅烧制造该团粒。

用于制造在高温下仍能耐热的绝热层的喷涂粉末

技术领域

[0001] 本发明涉及一种喷涂粉末,按照权利要求 1 的前文它用于制造在高温下仍能耐热的绝热层。它涉及制造按照本发明的喷涂粉末的方法和还涉及通过热喷涂法和使用按照本发明的喷涂粉末所涂覆的基体。该基体是一种物质,例如,可用该物质制成气轮机的叶片。

背景技术

[0002] 这种类型的绝热层称为 TBC(热阻挡涂层)。在其上面喷涂 TBC 的基体,可以是已经涂有一层或多层的部分涂层,特别是底层涂料。至少使用一种绝热功能材料作为涂层材料,一方面它的导热性明显低于基体,另一方面在高温下它形成化学和热稳定的相。

[0003] 从 EP-A-1225251 已知 TBC 类涂层的特性,它可能的材料组份和与这种涂层老化相关的问题。在这个公布中主要的重点放在有柱状微观结构的涂层上,通过各种方法将功能材料-有利地是 YSZ(氧化锆,用钇稳定)-蒸发并冷凝在要涂覆的表面上,可以制造该微观结构。这样的方法是 PVD 或者例如喷涂法。使用合适的粉末混合物在热喷涂过程中得到非柱状的涂层,这在 EPA-A 1225251 中也有讨论。在热喷涂过程中,用微粒构成各向异性的不均匀的微观结构,在微粒的边界产生微孔,特别是还有间隙状的微孔。

[0004] EP-A-125251 叙述了涂层的老化:TBC 相对较低的耐热性是与微观结构的不均匀性有关,这是由许多晶体微粒产生的,其中在微粒之间的边界区起决定性作用。在这些边界区的局部密度低于晶体的内部。微孔和微粒内的晶格缺陷也有降低导热性的效果。关于老化过程,就是微观结构变得稠密,在高温下由于烧结在一起-即在微粒边界微孔均匀一起成长会产生这种情况。在更高的压力下会增加导热性,导热性应该保持尽可能的低。由于存在硅、钛、铁、镍、钠、锂、铜、锰、钾和/或某些这类元素的氧化物所形成的杂质产生无定形相,该相在微粒边界形成薄膜。在微粒烧结在一起的基础上这类无定形相促进了该涂层的均匀化。使用合适的添加剂可以消除、防止或至少减缓均匀化的过程。一种这类添加剂是氧化铝,它以凝结的微晶形式存在。这些微晶可以与所提的杂质结合,此外固定了位于微粒之间的微孔。氧化铝从将相邻微粒结合的薄膜中吸收出硅酸盐。这样,在相邻微粒之间形成间隙状的空穴,它构成热传递的阻挡层。

发明内容

[0005] 本发明的目的是创造一种喷涂粉末用作 TBC 类型的涂层,它相对导热性的不均匀度是特别的显著和热耐用的。由权利要求 1 定义的喷涂粉末达到了这个目的。

[0006] 可以使用该喷涂粉末制造在高温下稳定的绝热层。这种 TBC 可用热喷涂法在基体上生成。该基体可以有一层或几层已经涂覆的部分涂层,特别是底层涂料。至少使用一种绝热功能材料,一方面它有比基体低的导热性,另一方面在高温下它形成化学和热的稳定相。该喷涂粉末包括各自有成团状微观结构的各种颗粒,微观结构是由许多微粒互相粘结在一起构成的。这些微粒是由该功能材料或多种功能材料组成。存在由一种添加剂或多种添加剂组成的至少一种别的组份。这种别的组份是极细地散布在该功能材料微粒表面上分

布的,即主要是在它们的边界区。以给定的形式或变换的形式,该别的组份对烧结化合物施加阻碍或消除的影响,在高温下在功能材料微粒之间可能形成烧结化合物。按照本发明的喷涂粉末它的颗粒有特别制造的微观结构。在用热喷涂进行涂覆时,这些微观结构至少部分可以保持,从而导致非常明显的均匀性,并伴随着更低的导热性。由于合适的添加剂和由于该添加剂经过变换所产生的物质材料,这种不均匀性有所需的耐用性。

[0007] 附属的权利要求 2 至 6 项涉及按照本发明的喷涂粉末的有利的各实施例。制造按照本发明的喷涂粉末的方法是权利要求 7 至 9 项的主题。权利要求 10 涉及用 TBC 涂覆的基体。

附图说明

[0008] 下面根据附图将解释本发明。附图有：

[0009] 图 1 按照本发明的喷涂粉末颗粒具有的微观结构的说明,和

[0010] 图 2 整个颗粒的示意说明。

具体实施方式

[0011] 按照本发明的喷涂粉末由颗粒 1 组成或包括这些颗粒。颗粒 1 分别有如图 1 中说明的成团状的微观结构 2。图 2 是通过整个颗粒 1 的横剖面的示意说明,颗粒有在点划线表示的区域 11 和 12 之间的边界区 10。在这种结构中区域 11 是颗粒 1 的表面。在颗粒 1 内部中某点表示微观结构 2。颗粒 1 是由许多微粒 3 互相粘结在一起构成。在微粒 3 的表面 30 处,在那里它们与相邻的微粒接触,微孔产生低质量的边界区 5。晶格缺陷、杂质离子和/或别的微孔(未说明)造成微粒 3(它也可以是多晶的)内部的导热性下降。

[0012] 每个微粒 3 包括一种功能材料,它的功能是在高温下保持通过这个功能材料微粒 3 的热流很低。还可以有各种不同的功能材料。至少一种添加剂 4 构成颗粒 1 的别的组份。这种别的组份是极细地散布在该功能材料微粒 3 的表面 30 上分布的,即主要是在它们的边界区 5。对在高温下在功能材料微粒 3 的表面上发生的,或可能发生的均匀化烧结效应,这种别的组分发挥 - 如果需要在变换成另一种形式之后 - 阻碍和消除的作用。关于添加剂 4 所述的变换,它可以是开始被熔化,并与从邻近功能材料微粒 3 来的材料一起形成新的相。新相与功能材料微粒 3 的相一起存在。在 EP-A-1225251 中解释了影响烧结过程的添加剂 4 的效果。

[0013] 也可以通过附加的处理首先将添加剂 4 变换成一种有效的形式加到颗粒 1 中。可以将添加剂 4 沉积到包括金属盐的相中,其中可以将这些盐热变换成金属氧化物。只有在通过热处理的步骤使盐变换之后,才认为添加剂 4 成有效的形式,即能影响烧结过程的形式。

[0014] 相对所有的组份,由添加剂 4 或各种添加剂形成的组份其比例不大于 5mol%,优选地最大为 3mol%。功能材料微粒 3 有平均直径 d_{50} 大于 1nm(纳米)和小于 10 μm (微米),而喷涂粉末颗粒 1 的平均直径 d_{50} 在 1 到 100 μm 的范围内(微粒 3 或颗粒 1 的 50%(重量)是大于或小于一相应的直径 d_{50})。对通常使用的等离子喷涂法颗粒直径 d_{50} 优选地是在 40 到 90 μm 的范围内。对其他的方法优选的范围可以不同,例如在 5 和 25 μm 之间。

[0015] 喷涂粉末的颗粒 1 是功能材料微粒 3 多孔的团粒,它包含各自连通、开口的空穴、空穴朝颗粒 1 的外表面 11-即边界区 5 开口。可以将添加剂 4 存储在这些空穴 5 中或沉积在颗粒 1 的外表面 11 上。

[0016] 在 EP-A-1225231 中描述的功能材料是氧化锆,特别是稳定的氧化锆 YSZ。这是特别有用的材料。但是其他的材料也可使用。

[0017] 可以使用有烧绿石结构的陶瓷材料,例如锆酸镧作为功能材料(见 US-A-6117560, Maloney)。烧绿石结构用分子式 $A_2B_2O_7$ 特定表示,其中 A 和 B 分别是以阳离子形式 A^{n+} 和 B^{m+} 存在的元素,对它们的电荷 n^+ 和 m^+ 可应用 π 对数值 $(n,m) = (3,4)$ 或 $(2,5)$ 。更通用的烧绿石结构的分子式是 $A_{2-x}B_{2+x}O_{7-y}$,其中 x 和 y 是正数,小于 1。下列的化学元素可选择作为 A 和 B :A = La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或这些化学元素的混合物和 B = Zr、Hf、Ti。

[0018] 另一种可能的功能材料是磁铅石相(见 W099/42630, Gadow) : $MMeAl_{11}O_{19}$, M = La、Nd 和 Me = Mg、Zn、Co、Mn、Fe、Ni、Cr。

[0019] 例如可以使用 Al^- 、 Mg^- 或 La^- 的氧化物作为添加剂 4,另外钇铝氧化物(见 US-A-6203927, Subrama-nian 等人)或者还有尖晶石,特别是镁铝氧化物。例如可以采用下面的步骤将添加剂 4 加到功能微粒 3 之间。一方面制造功能微粒 3 的颗粒状集团,和另一方面从溶解的 Al、Mg、La 的硝酸盐或从对应的乙酸盐制备金属盐溶液。成团的颗粒用该溶液浸渍并干燥浸渍过的颗粒。可以重复这种浸渍。再变换成氧化物,这代表通过所述的硝酸盐或乙酸盐的热处理产生有效的添加剂。通过喷撒干燥功能微粒 3 的浆液得到团粒,接着烧结(煅烧)干燥的中间产品。

[0020] 不可以将有效地影响烧结过程的每种添加剂 4,或它的改进形式与功能材料拌和,从而基本上防止扩散到功能材料中。

[0021] 已经大体上描述了制造按照本发明的喷涂粉末的方法。这里还有代替的方法,即除了描述的 A1 之外代替的 A2。

[0022] A1) 通过浸渍法将至少一种添加剂 4 加入到功能材料微粒 3 的多孔团粒中。

[0023] A2) 用功能材料微粒 3 和精细散布的添加剂 4 的混合物制造团粒,其中通过浆液(形成一种浆液)的喷涂干燥和接着的煅烧,优选地生产该团粒。也可以溶液的形式将添加剂 4,例如硝酸盐、盐酸盐或乙酸盐,加入到浆液中。用悬浮液代替溶液也是可以的,在悬浮液中添加剂 4 以乳化的形式分散。

[0024] 在结束的有利的方法步骤中,将团粒短时间内放入到等离子的火焰从而产生部分熔化。如果需要组份能至少部分由造成阻碍烧结过程的添加剂的热变换产生。还有,使粉末颗粒 1 机械上变得更加结实,这是由于形成部分烧结的边界层 10 的缘故。

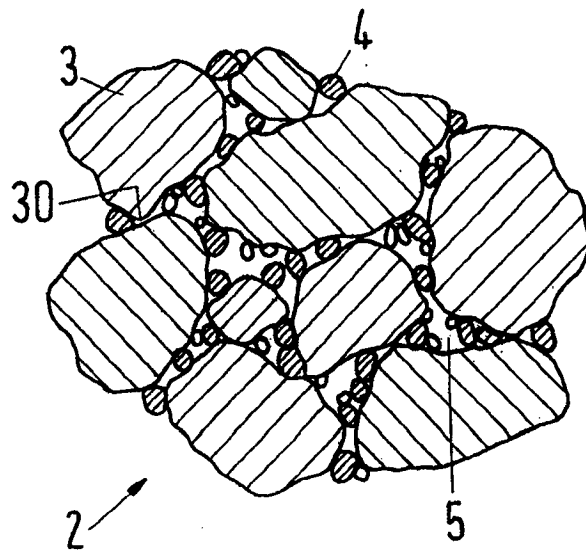


图 1

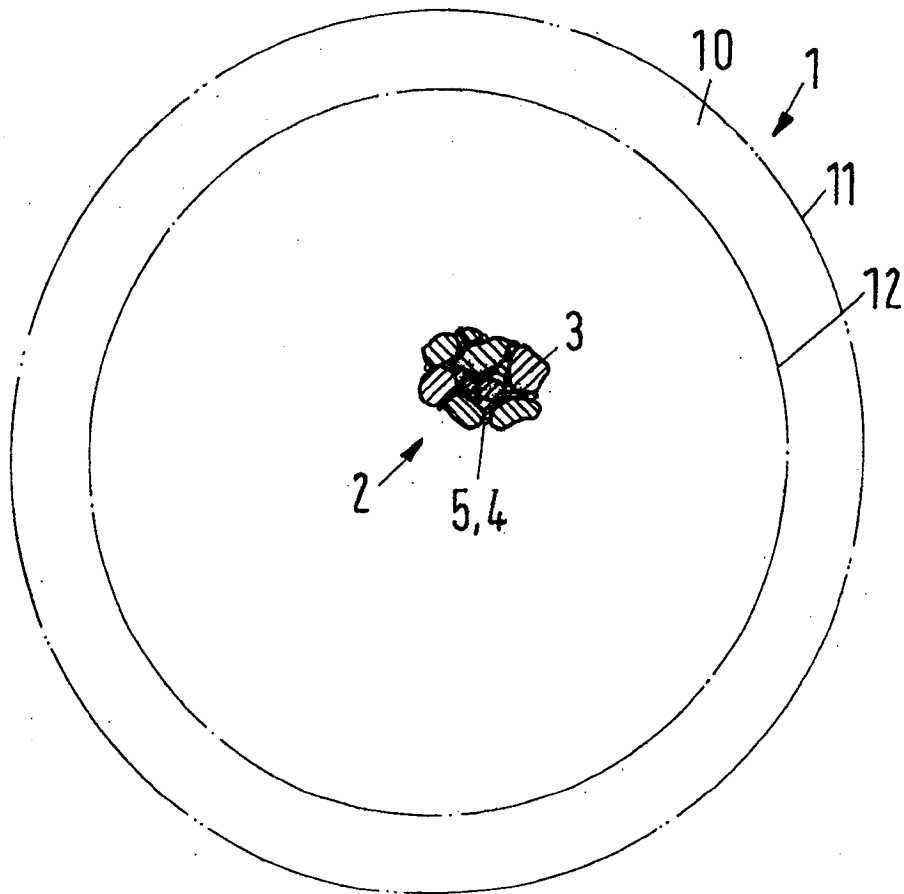


图 2