

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 15/00

B32B 15/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03806747.1

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1642734A

[22] 申请日 2003.1.15 [21] 申请号 03806747.1

[30] 优先权

[32] 2002.1.22 [33] US [31] 10/051,228

[86] 国际申请 PCT/US2003/001057 2003.1.15

[87] 国际公布 WO2003/061961 英 2003.7.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.22

[71] 申请人 普莱克斯 S. T. 技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 T·A·泰勒 D·L·阿普尔拜

A·波尔卡瓦格

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

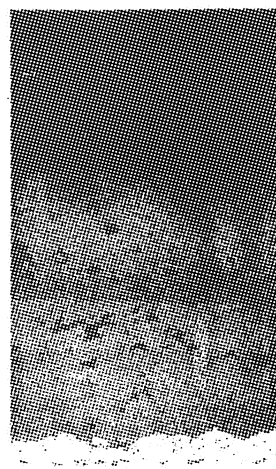
代理人 邹雪梅 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称 多层隔热涂层

[57] 摘要

本发明提供一种为基材施加隔热保护的多层陶瓷涂层。其具有涂覆该基材的内陶瓷层。该内陶瓷层具有许多分布在整個内陶瓷层内的宏观裂纹。外陶瓷层涂覆该内陶瓷层。该外陶瓷层基本上无垂直宏观裂纹。



1. 一种为基材提供隔热保护的多层陶瓷涂层，其包括涂覆基材的内陶瓷层和涂覆内陶瓷层的外陶瓷层，该内陶瓷层具有许多分布在整个内陶瓷层中的宏观裂纹，该外陶瓷层基本上无垂直宏观裂纹。
- 5 2. 权利要求 1 的多层涂层，其中该内陶瓷层的裂纹是垂直宏观裂纹。
3. 权利要求 1 的多层涂层，其中该内陶瓷层的裂纹是垂直和水平的宏观裂纹。
4. 权利要求 1 的多层涂层，其中该内陶瓷层至少包含第一裂纹层
- 10 和第二裂纹层。
5. 权利要求 1 的多层涂层，其中该内陶瓷层具有从该内陶瓷层的内表面到该内陶瓷层的外表面逐渐增加的孔隙率。
6. 权利要求 1 的多层涂层，其中该外陶瓷层具有从该外陶瓷层的内表面到该外陶瓷层的外表面逐渐增加的孔隙率。
- 15 7. 权利要求 1 的多层涂层，其中该裂纹是长度至少延伸约 0.1 毫米或内陶瓷层厚度一半的垂直宏观裂纹。
8. 权利要求 1 的多层涂层，其中该裂纹是至少延伸内陶瓷层厚度一半的垂直分割宏观裂纹，并且每线性厘米有约 7.5 - 75 条垂直宏观裂纹。
- 20 9. 权利要求 3 的多层涂层，其中在与基材和多层涂层的界面正交的平面上测量所得的总的水平宏观裂纹从约 15% 延伸至 100%。
10. 权利要求 9 的多层涂层，其中在与基材和多层涂层的界面正交的平面上测量所得的总的水平宏观裂纹从约 20% 延伸至 60%。
11. 一种为基材提供隔热保护的多层氧化锆基涂层，其包括一个涂
- 25 覆基材的内氧化锆基层和一个涂覆该内氧化锆基层的外氧化锆基层，该内氧化锆基层具有许多分布在整个内氧化锆基层中的垂直宏观裂纹，该外氧化锆基层基本上无垂直宏观裂纹。
12. 权利要求 11 的多层氧化锆基涂层，其中该内氧化锆基层包含水平宏观裂纹。
- 30 13. 权利要求 11 的多层氧化锆基涂层，其中该内氧化锆基层包含至少一个第一裂纹层和一个第二裂纹层。
14. 权利要求 11 的多层涂层，其中该内氧化锆基层具有从该内氧

化锆基层的内表面到该内氧化锆基层的外表面逐渐增加的孔隙率。

15. 权利要求 11 的多层涂层，其中该外氧化锆基层具有从该外氧化锆基层的内表面到该外氧化锆基层的外表面逐渐增加的孔隙率。

5 16. 权利要求 11 的多层氧化锆基涂层，其中每线性厘米有约 7.5 - 75 条垂直分割宏观裂纹。

17. 权利要求 12 的多层氧化锆基涂层，其中该水平宏观裂纹的长度为约 0.1 - 2.5 毫米，在与基材和多层氧化锆基涂层的界面正交的平面上测量所得的总的水平宏观裂纹从约 15% 延伸至 100%。

10 18. 权利要求 17 的多层氧化锆基涂层，其中在与基材和多层氧化锆基涂层的界面正交的平面上测量所得的总的水平宏观裂纹从约 20% 延伸至 60%。

19. 权利要求 11 的多层氧化锆基涂层，其中该外氧化锆基层的密度为理论密度的约 45 - 90%。

15 20. 权利要求 11 的多层氧化锆基涂层，其中该外氧化锆基层的密度为理论密度的约 50 - 86%。

21. 权利要求 11 的多层氧化锆基涂层，其中该外氧化锆基层的密度为理论密度的约 50 - 70%。

22. 权利要求 11 的多层氧化锆基涂层，其中该内氧化锆基层和外氧化锆基层的总厚度为约 0.2 - 约 10 毫米。

20 23. 权利要求 11 的多层氧化锆基涂层，其中该内氧化锆基层和外氧化锆基层的总厚度至少为约 2 毫米。

24. 权利要求 11 的多层氧化锆基涂层，其中该多层氧化锆基涂层包含一种用于使选自四方相和立方相中的至少一个结晶相部分或全部稳定的稳定元素。

25 25. 权利要求 11 的多层氧化锆基涂层，其在基材与内氧化锆基层之间包含一个粘合层。

26. 权利要求 25 的多层氧化锆基涂层，其中该粘合层包含至少一个内亚层和一个外亚层，并且当在将内氧化锆基层施加到外亚层上之前测量时，外亚层的表面粗糙度至少为约 3.8 微米。

30 27. 权利要求 25 的多层氧化锆基涂层，其中该粘合层用热处理密封。

多层隔热涂层

发明领域

- 5 本发明涉及用作隔热层和磨损 (abradable) 层的陶瓷涂层。本发明还涉及具有陶瓷隔热和磨损涂层 (abradable coating) 的制品以及制造这些涂层的方法。

发明背景

- 10 隔热涂层 (TBC) 用于降低透过该涂层, 即其与外部环境的界面和施有该涂层的基片之间的热能流动。由于许多即陶瓷材料的热导率低, 所以大多数隔热涂层的主要组分都是陶瓷。隔热涂层系统通常包含金属底涂层以提高涂层与基材的粘结强度、为基材提供腐蚀保护并提高涂层的抗热震性和抗热疲劳性。隔热涂层有许多用途, 包括在燃
- 15 气涡轮发动机中的许多应用。为了提高总效率, 用于飞行器、船或陆地发动机 (ground-based propulsion) 或用于发电的现代燃气涡轮发动机不断被推向更高的气体工作温度。一些燃气轮机在如此高的气体温度下运作以致如果不给予保护性陶瓷隔热涂层, 则直接加热的金属部件如燃烧室、桨叶和叶轮的寿命会非常短。

- 20 基于选择用于涂层的材料和涂覆方法, 隔热涂层有许多变化。当在燃气涡轮机部件上使用时, 通常将金属粘合层 (bondcoat) 施加到金属基材 (部件) 上, 并将通常基于氧化锆 (zirconia) 的陶瓷层施加到该粘合层上。与金属合金和许多其它陶瓷相比, 氧化锆具有非常低的热导率。涂层的氧化锆层通常相当薄, 例如从桨叶和叶轮上的 10 密耳
- 25 (0.25 毫米) 直至燃烧室上的 80 密耳 (2 毫米)。然而, 该涂层可以将基材的温度降低 100 华氏度到超过 200 华氏度 (56 摄氏度到超过 111 摄氏度), 这取决于热侧和冷侧的界面条件。

- 通常, 粘合层用来达到至少 3 个目的。它提高粘结强度、使基材避免氧化或其它形式的腐蚀, 并提供提高的抗热震性和抗热疲劳性。有
- 30 许多粘合层组合物, 其包括 Ni-Al 合金 (包括 Ni-Al 金属间化合物)、Ni-Cr 合金、MCrAl 合金 (其中, M 是 Fe、Ni、Co 或它们的组合, 并且该合金也可以含 Y、Hf、Si、Pt 及其它活性元素)、扩散铝化物

(diffusion aluminides)、铝化铂或其它改性的铝化物。根据其组成，有许多施加这些粘合层的方法，包括：热喷涂（空气等离子体喷涂、低压或真空等离子体喷涂、高速氧燃气喷涂等）、物理汽相沉积（PVD）、电镀和扩散。粘合层的厚度通常为 3-10 密耳（0.08-0.25 毫米）。当通过热喷涂方法沉积时，通常需要在高温下热处理该粘合层以通过烧结来消除或封闭涂层中的固有孔隙。此热处理可以在将该陶瓷涂层施加到该粘合层上之前或之后进行。

该陶瓷涂层通常基于用氧化钇、稀土氧化物、氧化镁、氧化铪或其它氧化物完全或部分稳定的氧化锆。可以通过热喷涂（主要是等离子体喷涂）、电子束物理汽相沉积（EBPVD）、其它 PVD、溶胶凝胶或其它方法沉积该陶瓷涂层。陶瓷的微观结构强烈影响其热性能和热机械性能。典型地，EBPVD 隔热涂层的微观结构具有用于降低涂层平面中弹性模量并提高涂层的抗热震性和抗热疲劳性的柱状结构。热喷涂陶瓷隔热涂层的最普通微观结构仅仅是具有高孔隙率的多孔微观结构。可以通过适当地选择沉积参数或通过沉积过程中向涂层中引入短效材料（fugitive material）如聚酯获得高孔隙。随后，短效材料分解，在涂层中留下气孔并形成额外的孔隙率。已经实施了许多热导率测量方法，如与比热和密度测量相结合的激光脉冲热扩散性试验来表征涂层系统的热性能。除此之外，已经研究了等温和梯度热震试验装置来模拟发动机热震。通常发现，对于良好的热震性能，均匀的陶瓷涂层如在其整个厚度内具有恒定密度和结构的陶瓷涂层有厚度限制。例如，由等离子体喷涂法施加的、密度为理论密度的约 85%（15% 真实孔隙率）的简单氧化钇稳定的氧化锆都可以通过大多数热循环试验，直至陶瓷厚度达约 20 密耳（0.5 毫米）。然而在更大的厚度可能出现剥落，这取决于热震试验的强度。

在燃气涡轮发动机中，在燃气涡轮机的压缩部分中有桨叶和空气（气体）密封，其目的是通过多个桨叶级来提高空气的压力和温度并将热的高压空气输送至燃烧室。在燃烧室部分中，注入燃料，燃料-空气混合物燃烧从而产生非常热的、压力更高的气态燃烧产物。该热的高压燃烧产物离开燃烧室并使涡轮部分中的桨叶旋转，这样将热能转变为机械能。除了在高的气体温度下操作燃气涡轮发动机之外，还有其它有助于提高发动机效率的因素，其中之一是流过桨叶或叶轮端部

而不是流过桨叶翼面的压缩部分中的空气量或涡轮部分中的燃烧气体量。使此量减到最小可以提高涡轮效率。这通过使外部气体封口圈或圈的片段放射状靠近旋转叶片的端部，但稍离开该端部来实现。这些圈或片段是固定的，并被设置为在气封的表面与旋转叶片端部之间的
5 空隙尽可能的小。该空隙越小，从一个涡轮或压缩级漏出到下一个涡轮或压缩级的高压气体就越少。在旋转刀口与固定叶轮上的内气封之间存在相似情况。

需要使气封表面与桨叶端部(或刀口)之间空隙最小以防止气体压力在级间漏出。如果将该空隙设得过紧，那么桨叶端部有可能摩擦气
10 封表面。由于热膨胀或高速旋转产生的离心力造成的桨叶长度增加会导致这种现象出现。如果将该空隙设置得过松，这样端部磨擦永远不会出现，但发动机效率会受到损失。在磨擦的情况下，桨叶端部或气封表面或这二者都将产生磨损。磨损导致桨叶或气封的材料损失。主要来自桨叶端部的材料损失具有永久增加空隙的效果。主要来自气封
15 的磨损是更合乎需要的。将气封设计得比桨叶宽度稍宽，以使气封中的磨痕是与叶梢弦(blade tip chord)一样宽的沟槽，但同时不会磨损气封前缘和后缘处的一些材料。此沟槽为高压气体提供迷宫状通路，该通路不会造成与如果相同的磨损量全部都出现在桨叶端部上的情况一样大的气体压力下降。所以，优选的是磨损主要在气封片段表面中，
20 并在桨叶端部上的磨损最小。通过用磨损涂层涂覆气封片段，并用耐磨涂层乃至磨损端部涂层涂覆桨叶端部能够将主要的磨损驱赶到气封片段上。有利的是磨损层也是保护金属密封基材的隔热涂层，特别是在涡轮部分中，这可能是必须的。这通过使用更高的气体工作温度或通过减少为使密封片段保持在它们允许的工作温度范围内所必需的旁
25 路冷却空气的量来提高发动机的效率。

如上所述，密封片段或密封环上的涂层必须同时满足许多特性，包括其必须既磨损又隔热。材料的磨损性与许多因素有关，这些因素包括材料的机械强度、密度、脆性、操作温度、其摩擦表面处相互作用的性质等。已经进行了实验室规模的摩擦试验来帮助指导材料磨损性的
30 选择。迄今为止所有试验的结果都表明，磨损的数量和分布不但取决于提供磨损气封的材料，而且取决于磨擦端部上的材料。在美国专利 US 4,936,745 中，Vine 等人说明了早期结合耐磨端部来提供增加的

磨损性的尝试。Vine 等人公开了通过增加氧化锆孔隙率来增加其磨损性。在这种情况下，涂层系统由 5-10 密耳（0.13-0.25 毫米）厚的金属 MCrAlY 粘合层和与磨损桨叶端部或刀口匹配的、孔隙率为 20-35 体积%、厚度为 25-50 密耳（0.6-1.3 毫米）的由氧化钇部分稳定的氧化锆表面涂层组成。然而，因为此方法为许多应用提供的厚度过小，所以此涂层的有效厚度受到限制。

如上所述，大多数隔热层的有效厚度受到限制，因为随着它们厚度的增加，它们的抗热震性下降。然而，对气封来说，需要较厚的陶瓷涂层来满足不断增加的绝热要求，允许桨叶端部更大的侵入或其他磨损并在开始具有充足的材料以使气封环成为最终尺寸的主体基础。当将气封环研磨到直径时，后者是特别重要的，其原点偏离该环的机械中心。

一种获得稍厚磨损隔热涂层的方法是 Matarese 等人在美国专利 US 4,588, 607 中描述的多层金属和陶瓷系统。此涂层由第一金属粘合层、然后陶瓷含量逐渐增加的梯度金属/陶瓷层和最终任选的陶瓷外层组成。涂层的制造涉及复杂的应力分析和许多变量的控制，主要是在涂层系统的热喷涂沉积过程中基材和涂层的温度。因此，其自然是难以控制的方法，并且是昂贵的。相似地，在美国专利 US 4,481,237 和 US 4,503,130 中，Bosshart 等人描述了这样一种多层涂层，其含金属粘合层、陶瓷含量增加的中间层和陶瓷外层。该多层涂层试图控制应力与强度的比，并因此当沉积各层时通过控制温度来控制涂层中的张力（strain）。这也是非常难以控制的方法，因此是昂贵的。

在美国专利 US 5,073,433 中，Taylor 公开了一种相对致密的陶瓷热喷涂层，通常使用由氧化钇稳定的氧化锆。此涂层的微观结构使用垂直裂纹分割（vertical crack segmentation）来提高抗热震性和抗热疲劳性。而且，此涂层具有小的长程内应力，而且本身可以涂覆至非常大的厚度并仍然是抗热震的。使用此涂层作为气封的主要障碍是它的高密度和因此其有限的磨损性。

另一种获得稍厚磨损隔热涂层的方法是 Nissley 等人在美国专利 US 5,705,231 中描述的复合多层涂层。最初的 MCrAlY 粘合层之后是由具有不同氧化锆组合物的特定混合物组成的氧化锆“基础”层。然后，将多层沉积在该基础层上。各层具有不同比例的氧化锆组合物。

最终，沉积更耐磨的氧化锆组合物的混合物的顶层。选择沉积参数以在所有氧化锆层中产生具有 4-8 条分割裂纹/线性英寸（1.6-3.1 条裂纹/线性厘米）的垂直分割裂纹。此涂层需要氧化物的多种掺合物或混合物，并将其厚度限制为约 50 密耳（1.3 毫米）。

5

发明概述

本发明提供一种为基材提供隔热保护的多层陶瓷涂层。其具有涂覆基材的内陶瓷层。该内陶瓷层具有许多分布在整個该内陶瓷层内的宏观裂纹。外陶瓷层涂覆该内陶瓷层。该外陶瓷层基本上无垂直宏观裂纹。

10

附图简述

图 1 是实施例 1 的多层涂层的抛光横截面在放大 100× 下的显微照片。底部所示的是具有 5 密耳（0.13 毫米）厚度的 HVOF CoNiCrAlY 粘合层的基材合金，然后是 10 密耳（0.25 毫米）的等离子体喷涂的垂直裂纹分割的由氧化钇部分稳定的氧化锆，然后在顶部是 40 密耳（1 毫米）的等离子体喷涂的低密度（理论密度的 65%）由氧化钇部分稳定的氧化锆。

15

图 2 是实施例 2 的多层涂层的抛光横截面在放大 50× 下的显微照片。底部所示的是具有 5 密耳（0.13 毫米）厚度的 HVOF CoNiCrAlY 粘合层的基材合金，然后是 115 密耳（2.9 毫米）的等离子体喷涂的垂直裂纹分割的由氧化钇部分稳定的氧化锆，然后是 40 密耳（1 毫米）的等离子体喷涂的低密度（理论密度的 65%）由氧化钇部分稳定的氧化锆。

20

图 3 是实施例 3 的涂层的抛光横截面在放大 100× 下的显微照片。它是实施例 3 的 DOE 的砖状涂层，其成功地通过了热震试验而没有剥落，并且在 2000 个循环至 2550°F（1399℃）后只有 8% 的边缘裂纹。底部所示的是具有 5 密耳（0.13 毫米）厚度的等离子体喷涂的 CoNiCrAlY 粘合层的基材合金，然后是 36 密耳（0.9 毫米）的、具有 63 CPI（裂纹/线性英寸）或 25 条裂纹/线性厘米垂直裂纹和 34% 砖化（在样品全部宽度上测量）的等离子体喷涂的由氧化钇部分稳定的氧化锆。

25

30

发明详述

本发明提供的涂层是优异隔热层、优异的磨损层或两种效果兼有。此外，本发明提供这样一种涂层，该涂层有助于沉积比以前能够达到的厚度大得多的隔热涂层；并且这些较厚的涂覆保持常规隔热涂层不可能具有的优异抗热震性和抗热疲劳性。该涂层包含若干层具有不同微观结构的陶瓷材料，该微观结构为涂层系统提供大得多的抗热震性。在本发明中使用的陶瓷材料通常是氧化物，大多数常常基于氧化锆，因此能够在高温下操作，如在燃气涡轮发动机的高温涡轮部分中获得的。该涂层系统也可以用于燃气涡轮发动机的压缩部分和其它应用。

正如上面背景部分表明的，低密度的氧化物涂层，特别是低密度的氧化锆涂层是良好的隔热层，并具有良好的磨损性，但是如果它们的厚度超过约 20 密耳（0.5 毫米），那么即使具有金属粘合层，它们通常也不具有足够的抗热震性和抗热疲劳性。许多应用例如在燃气涡轮发动机中都需要较厚的涂层，以提供足够的热保护，并提供足够的厚度，从而允许设计公差造成的初始研磨，并允许桨叶端部的侵入及其它磨损。这对用作燃气涡轮发动机中密封件上的磨损隔热层的涂层来说尤其如此。有利的是，本发明包括一种具有低密度氧化物，特别是低密度氧化锆的外层的涂层系统，该涂层系统是良好的磨损隔热层，并明显比 20 密耳（0.5 毫米）厚且仍然具有足够的抗热震性和抗热疲劳性。

已经发现，可以制造具有多层的涂层，该涂层通常具有非同寻常厚的低密度顶涂层或外涂层，并仍然保持足够的抗热震性和抗热疲劳性，其中在基材或粘合层与低密度氧化物外层之间的内层具有独特的宏观裂纹微观结构，这是最意想不到的，因为通常认为在如燃气涡轮发动机中经受的热震或热疲劳条件下，裂纹将导致涂层的顶层剥落。

当在本文中定义时，宏观裂纹是那些在放大 100× 下，在抛光的涂层横截面中可见的裂纹。有利的是，内陶瓷层的宏观裂纹垂直于基材。垂直宏观裂纹是这样的裂纹，其主要与基材和涂层的界面的平面垂直或正交，同时长度至少为 4 密耳（0.1 毫米）或涂层厚度的一半。如果它们至少为涂层厚度的一半，则也可将它们称为分割或垂直分割裂

纹。对此规定来说，水平宏观裂纹是主要平行于基材表面的平面，并连接一个分割裂纹和相邻分割裂纹的裂纹。为了提高多层涂层的寿命，最有利的是内陶瓷层含垂直和水平宏观裂纹的组合。

5 有利的是多层涂层的内陶瓷层具有这样的垂直宏观裂纹，该裂纹在长度上至少延伸约 0.1 毫米或内陶瓷层厚度的一半。最有利的是，这些垂直宏观裂纹是至少延伸内陶瓷层一半厚度的分割裂纹。此外，有利的是，这些垂直的分割宏观裂纹的裂纹密度为约 7.5 - 75 条垂直宏观裂纹/线性厘米。当该多层涂层的内陶瓷层包含水平的宏观裂纹时，有利的是，当在与基材和多层涂层的界面正交的平面上累积测量时，全部的水平宏观裂纹从约 15% 延伸至 100%。最有利的是，当在与基材和多层涂层的界面正交的平面上累积测量时，全部的水平宏观裂纹从约 20% 延伸至 60%。

15 最有利的是，除了垂直宏观裂纹之外，多层涂层如氧化锆基涂层还含有水平宏观裂纹从而形成具有众多水平裂纹的砖状结构，该水平裂纹的长度为 5 - 100 密耳 (0.13 - 2.5 毫米)，并且在涂层宽度方向延伸的平面上测量时，从 15% 累积延伸到 100% (在本文中，称为砖状微观结构)。

20 已经发现，多层涂层的宏观裂纹微观结构中的至少一种可以有利地沉积成保持高抗热震性和抗热疲劳性的厚层。如果内层由具有不同宏观裂纹微观结构的两层或更多层亚层组成，那么该涂层会具有甚至更大的抗热震性和抗热疲劳性。例如，内层可以包含第一裂纹层和第二裂纹层。宏观裂纹方向和密度不同的其它内陶瓷层可以为多层涂层的寿命提供增加的增量。例如，只含垂直宏观裂纹的内陶瓷层与含垂直和水平宏观裂纹的层的交替可以进一步提高多层涂层的寿命。

25 任选地，内陶瓷层和外陶瓷层具有从其内表面向其外表面增加的孔隙率。外表面处增加的孔隙率降低了涂层的热导率并可以提高其磨损性。

30 涂层通常具有多层，其包括以下层：i) 任选的金属粘合层；ii) 具有一层或多层亚层的内陶瓷层，每层具有预定的宏观裂纹图案；和，iii) 基本上没有垂直宏观裂纹的邻近陶瓷外层。该外陶瓷层在含宏观裂纹的内陶瓷层上形成邻近的或连续的涂层。最有利的是，该外陶瓷层不含垂直宏观裂纹。

通常使用一种或多种热喷涂方法如等离子体喷涂、爆炸喷枪 (detonation gun)、高速氧燃气喷涂 (HVOF) 或高速空气燃气喷涂 (HVOF) 制造该涂层的不同层。也可以使用化学汽相沉积、物理汽相沉积、电解沉积、溶胶凝胶或其它沉积方法制造该涂层中的一层或多层。

有利的是, 如果使用金属粘合层, 则选择该层以提高涂层与基材的粘结强度, 为基材提供腐蚀保护并提高涂层热和力学性能, 特别是其抗热震性和抗热疲劳性。当在燃气轮机的涡轮部分中使用该涂层时, 基材通常是镍基合金或钴基合金, 粘合层通常是镍铝合金或化合物、改性的镍铝合金或化合物如铂镍铝合金或化合物, 或 MCrAlY 合金, 其中 M 是镍、钴或铁或它们的组合, 该合金也可以包含铂、钎、硅及其它元素。如上所述, 当通过热喷涂沉积粘合层时, 其通常具有相互连通的孔隙, 这样的孔隙降低了其保护基材免于氧化或其它腐蚀的能力。因此, 可以在高温下热处理该粘合层以实现孔隙的烧结和密封或消除。在沉积过程中以尽可能高的密度和最小量的氧化来沉积最有效密封的粘合层。通常, 使用相对细的致密粉末和确保该粉末完全熔融的火炬 (torch) 参数来沉积这些涂层; 因此, 它们倾向于具有相对光滑的表面。然而, 已经发现在某些情况下, 粘合层上的粗糙表面 (即大于约 150 微英寸 (3.8 微米), 在一些情况下优选为大于约 300 微英寸 (7.6 微米)) 提高了与随后沉积的陶瓷层的粘合性, 这取决于特定的陶瓷组成和微观结构。对于这些情况, 发现有利的是在粘合层结构中使用两层亚层。第一亚层是可以通过热处理有效密封的非常致密的涂层, 而第二亚层是制造的具有粗糙表面的涂层。后者可以通过使用相对粗的多孔粉末并使用不使该粉末充分熔融的沉积参数来获得。在沉积了粘合层的所有亚层之后或沉积了陶瓷层之后, 可以在惰性气氛中或优选为在真空中热处理该粘合层。粘合层的厚度依其组成和整个涂层系统的要求而不同。对于热喷涂涂层, 粘合层厚度通常约为 3 - 100 密耳 (0.07 - 2.5 毫米), 优选的范围为约 5 - 20 密耳 (0.13 - 0.5 毫米)。

宏观裂纹陶瓷层通常是用氧化钇、铈土 (ceria)、其它稀土氧化物、氧化镁或另一种氧化物完全或部分稳定的氧化锆基陶瓷以稳定四方或立方结晶相中的至少一种。然而, 该陶瓷层可以是其它氧化物如氧化铝、氧化铬 (chromia) 或氧化镁基陶瓷。

任选地,低密度的外陶瓷涂层或氧化物涂层的密度为理论密度的约45-90%。有利的是,该外涂层的密度约为理论密度的45-90%,更有利的是为理论密度的50-86%,最有利的是该密度约为理论密度的50-70%。低密度涂层的优选组成通常是用氧化钇、铈土、其它稀土、氧化镁或其它氧化物完全或部分稳定的稳定氧化锆。然而,该低密度外陶瓷可以是其它氧化物如氧化铝、氧化铬或氧化镁。在一些应用,例如,涂层不受磨损的影响或位置靠近高硬度桨叶的应用中,使用这些低密度的涂层是任选的或不必要的。

在氧化锆基材料的多层涂层中,由于氧化锆的固有热导率低,所以热导率已经很低了。然而,此外,已经发现,为此多层系统开发的一些结构具有进一步改进热导率的特征。这些特征包括上磨损层的非常低的密度和因此高的孔隙率,为分割的微观结构开发的垂直裂纹和为砖状微观结构开发的水平裂纹。使用激光闪光热扩散率法测量一些单层的热导率。单独测量比热,并用ASTM B-328的浸渍法确定该涂层的密度。根据这些值,使用标准方程计算热导率。发现该多层系统中不同层的热导率显著不同。现在已经发现,可以通过调整单层的厚度来选择并产生本发明多层涂层的总厚度(through-thickness)热导率。例如,内陶瓷层如稳定的氧化锆层可以包含具有第一热导率和第一厚度的第一层和具有第二热导率和第二厚度的第二层。然后,控制第一层和第二层的厚度来结合两种不同的热导率并形成所需的总热导率和所需的总厚度。

试验与评价方法

使用标准的金相技术来检查并表征涂层的微观结构。首先,用环氧树脂真空浸渍该涂层样品的横截面以保持结构,然后嵌入标准金相底座中,最后研磨并抛光以使垂直于基材的涂层横截面平面暴露。本文中描述的许多涂层包含各种裂纹;这对热喷涂涂层来说尤其如此。热喷涂涂层中的一些裂纹是非常细的,并且只在高倍放大下的抛光横截面中才可显示。

对在涂层的抛光横截面中观察到的宏观裂纹图案的定量表征只包括计算在放大100×下,那些比涂层厚度一半长的那些垂直分割宏观裂纹。已知涂覆样品的长度,计算CPI,然后转换为裂纹/厘米。水平宏

观裂纹具有不同的计算规则。在该涂层的许多区域中，水平裂纹连接两条相邻的垂直分割裂纹，并且在某些情况下在给定一对垂直宏观裂纹之间，在某些程度上与梯形结构相似。只测量这种图案中最长水平裂纹的长度。如果水平裂纹只接触一条垂直裂纹，则不计算它。开发的一些结构在一层中具有许多垂直和水平裂纹，这样微观视图与砖墙相似，因此将表示水平裂纹的值称为“砖化% (Percent bricking)”。

将砖化%定义为，整个抛光横截面内所有满足上述规则的水平裂纹长度（其累积长度）除以观察样品的总长度的商。砖化%可以从0直至100%，在0%时，没有两个垂直裂纹由水平裂纹连接，在100%时，水平裂纹蔓延抛光横截面的整个宽度，但不是以连续线性或平面的形式。

与涂层的磨损性和热震有关的一个重要特征是它们的密度。使用浸渍法 (ASTM B-328-73) 确定本文中所评价的涂层的密度。使用 6.05 gm/cm^3 的值作为完全致密的、假设为四方晶体结构的、7 重量%氧化钇-稳定的氧化锆 (YSZ) 块状材料的理论密度。理论密度 (TD) 是充分压实、无气孔状态下材料的密度。YSZ 的理论密度随氧化钇的量和存在的结晶相而稍有不同。

进行了实验室试验来模拟燃气涡轮发动机的压缩或涡轮部分中桨叶端部与密封圈或密封片段的相互作用。在各种组合以及各种端部速度和桨叶端部侵入密封片段的速率（横进给率）下，使用它来评价涂层的磨损性和桨叶端部或桨叶端部涂层的磨损性。该试验装置或装备没有辅助加热，但在某些情况下摩擦生热很高。此试验中的密封片段是约 1.5 英寸宽、1.5 英寸长 (3.8 × 3.8 厘米)、0.375 英寸 (0.95 厘米) 厚的平板。将密封涂层沉积在一个 1.5 × 1.5 英寸 (3.8 × 3.8 厘米) 的面上。该桨叶为约 0.55 英寸 (1.4 厘米) 长，具有平的端部和 0.75 × 0.10 英寸 (1.9 × 0.25 厘米) 的横截面。使桨叶保持在旋转飞轮中，以使桨叶端部形成一个直径为 8 英寸 (20 厘米) 的转动环。涂覆的密封片段保持在通过受控步进马达驱动向飞轮中旋转叶片移动的夹具中。这造成桨叶与密封片段接触并切入密封片段中。因此，该密封件中的磨损痕迹是 0.75 英寸 (1.9 厘米) 宽、具有 4 英寸 (10 厘米) 半径的扇形。对于本文中描述的所有实验，端部速度都是 156 英尺/秒 (47.5 米/秒)，横进给率为 0.05 密耳/秒 (0.0013 毫米/秒)。取密封件上磨损的测量值

作为磨痕的平均最大深度，取在端部上磨损的测量值作为穿过端部的长度（磨损深度）的平均损失。

为了赋予试验结果较好的可比性，选择 10 密耳（0.25 毫米）的恒定总磨损量（密封件中的最大深度加上端部上磨损的深度）。因为，
5 由于磨擦开始的不确定性导致用实验方法在每个试验中准确获得该量是困难的，所以通常两个试验在各自的条件下进行，一个磨耗损失量达到约为 7 密耳（0.18 毫米），一个约为 14 密耳（0.36 毫米），将结果内插到 10 密耳（0.25 毫米）。表示此试验结果的一种方法是通过用端部样品除以密封涂层中磨痕的最大深度来计算长度损失。这是端部
10 - 密封件磨损比，为本领域普通技术人员常用的术语。理想的是，对于良好的端部和密封件对，端部 - 密封件磨损比约为 0.1，更好的为 0.05。表示相同结果的另一个参数是端部上占总磨损的分数。如果 WR 是端部 - 密封件磨损比，FT 是端部上占总磨损的分数，则

$$FT = WR / (1 + WR)。$$

15 相当于 WR 为 0.05 的 FT 为 0.0476。也就是说，端部产生总磨损的 4.76%，这是可为发动机设计者接受的结果。

用循环热震试验表征涂层的抗热震性。将所关心的涂层沉积在直径为 1 英寸（2.5 厘米），厚度为 0.125 英寸（0.32 厘米）的基材的一个面上，该基材是合金 718（50-54Ni-17-21Cr-1Co-2.8-3.3Mo-4.75-
20 5.5Nb-0.65-1.15Ti-0.2-0.8Al-0.08C-0.35Mn-0.35Si-0.006B-余量 Fe）或 Mar M 509（Co-23.5Cr-7W-3.5Ta-1Ni-0.6C-0.5Zr-0.2Ti）高温合金。然后，在周边上将这些样品打磨至直径为 0.94 英寸（2.4 厘米），这使涂层的所有层边缘暴露而没有卷绕基材的涂层。将样品夹在这样一个
25 夹具中，该夹具使这些样品向以火炬冲击涂覆面的加热位置运动，在那里使它们保持 20 秒，然后向用氮气流冷却涂覆面 20 秒的位置运动，最终向两个位置运动，在那里，在每个位置上，在大气中冷却样品 20 秒。重复此循环 2000 次。典型地，在加热周期的末尾，陶瓷涂层的前表面达到约 2500 - 2600°F（1371-1427℃）的温度，而其反面，即样品的未涂覆侧达到约 1200 - 1700 °F（649 - 927℃）的温度。在该试验
30 之后检查样品任何涂层破碎或分离的证据。

实施例 1

本发明一个实施方案的例子包含具有 CoNiCrAlY 粘合层的密封涂

层、分割的氧化锆第一层和低密度氧化锆第二层。使用 JP-5000® HVOF 火炬沉积厚 5 密耳 (0.13 毫米) 的粘合层, 所述火炬使用 16 英寸 (40.6 厘米) 的喷嘴。6 加仑/小时 (22 升/小时) 的煤油燃料和 1650 标准立方英尺/小时 (46.7 标准立方米/小时) 氧气形成燃烧混合物。氩气载气以 130 克/分钟喷射合金, 该合金的标准重量百分组成为 Co-32Ni-21Cr-8Al-0.5Y。使用 Metco 3MB 火炬来沉积两层氧化锆层。氧化锆粉末是 Praxair Surface Technologies 的 ZrO-182, 具有约 8 重量% 氧化钇的标准-140 目/+325 目 (-105/+44 微米) 粉末。对于第一层氧化锆, 火炬气体混合物和流量为 80 立方英尺/小时 (2.3 标准立方米/小时) 的氩气和 30 立方英尺/小时 (0.8 标准立方米/小时) 的氢气, 粉末载体是 13 立方英尺/小时 (0.4 标准立方米/小时) 的氩气。粉末进料速率为 50 克/分钟。在 500 安培、约 75 伏特下操作该火炬, 同时表面速度为 600 英寸/分钟 (15 米/分钟), 推距 (advance) 为 0.25 英寸/转 (6.4 毫米/转)。产生的裂纹分割图案具有沿与基材界面平行的线性测量的约 40 裂纹/英寸 (15.7 裂纹/厘米), 每个可数的裂纹都至少为陶瓷涂层厚度的一半。使用放大 100× 的光学显微镜测量裂纹图案。该涂层的密度约为理论密度的 89%。第一氧化锆层约为 10 密耳 (0.25 毫米) 厚。对于第二氧化锆层, 将 ZrO-182 氧化锆粉末与 4 重量% 聚酯短效材料混合。火炬气体混合物和流量为 80 立方英尺/小时 (2.3 标准立方米/小时) 的氩气和 15 立方英尺/小时 (0.42 标准立方米/小时) 的氢气, 粉末载体是 13 立方英尺/小时 (0.36 标准立方米/小时) 的氩气。该混合粉末进料速度为 45 克/分钟。在 500 安培、约 65 伏特下操作该火炬, 同时表面速度为 1560 英寸/分钟 (40 米/分钟), 推距为 0.25 英寸/转 (6.4 毫米/转)。第二氧化锆层约为 40 密耳 (1 毫米) 厚, 没有分割裂纹, 密度为理论密度的 65%。涂层的微观结构示于图 1 中。

此实施例涂层的摩擦容限 (rub tolerance) 证明优于代表现有技术低密度氧化锆涂层。此外, 可以开发的具有良好抗热震性的总涂层厚度和第二氧化锆层厚度比现有技术的低密度氧化锆的单层具有的厚度大得多。

用上述热震试验评价此实施例的多层涂层。在此试验中, 在加热周期的末尾, 陶瓷的前表面达到约 2530 °F (1388 °C) 的温度, 而其反面, 即样品的未涂覆侧达到约 1500 °F (816 °C) 的温度。在如此严格的热震

5 试验中，此实施例的多层涂层没有出现剥落，只在涂层约 30%的周边有边缘裂纹（3个试样的平均值）。内陶瓷层的垂直宏观裂纹没有传播过外陶瓷层。与此实施例的第二层涂层相似，并有几乎相同的总厚度但没有内层的现有技术的低密度涂层的对比试验没有出现剥落，但是有 67%的平均边缘裂纹，超过本发明涂层的两倍。

实施例 2

10 本发明另一个实施方案的实施例包含具有 CoNiCrAlY 粘合层的密封涂层、具有垂直微观裂纹（分割的微观结构）的第一氧化锆层和具有低密度而无微观裂纹的第二氧化锆层。5 密耳（0.13 毫米）厚的 CoNiCrAlY 粘合层具有与实施例 1 中粘合层相同的组成，并用与实施例 1 中粘合层相同的火炬和沉积参数沉积。使用 ZrO-137 粉末和在 170 安培下操作的 Praxair Model 1108 火炬沉积第一氧化锆层，该粉末为标准-63/+11 微米的粉末，其组成为 $\text{ZrO}_2\text{-}7\text{Y}_2\text{O}_3$ （重量%），该火炬具有 90 立方英尺/小时（2.5 标准立方米/小时）的氢气加上 40 立方英尺/小时（1.1 标准立方米/小时）的氢气火炬气体混合物和 90 立方英尺/小时（2.5 标准立方米/小时）的氢气粉末载气，该载气的表面速度为 3750 英寸/分钟（9.5 米/分钟），推距为 0.25 英寸/转（6.4 毫米/转）。使用与实施例 1 中第二氧化锆层相同的粉末和沉积参数沉积第二氧化锆层。此涂层的微观结构示于图 2 中。它由 5 密耳（0.13 毫米）厚的粘合层，20 115 密耳（2.9 毫米）厚的具有垂直和水平裂纹的第一氧化锆涂层和邻近的 40 密耳（1 毫米）厚、无微观裂纹图案且密度为理论密度 65%的低密度第二氧化锆层组成。

25 因为第二氧化锆层是相同的，所以该涂层的摩擦容限与实施例 1 的低密度氧化锆涂层的摩擦容限是相同的。然而，可以开发的具有良好抗热震性的总陶瓷涂层厚度比现有技术的低密度氧化锆的单层具有的厚度大得多。

30 通过上述热震试验表征此实施例涂层的抗热震性。在此试验中，在加热周期的末尾，陶瓷表面的温度达到约 2600 °F（1427 °C），而其反面，即未涂覆表面达到约 1200 °F（649 °C）的温度。在此苛刻的热震试验中，此实施例的多层涂层未显示剥落、垂直裂纹传播和分离。

实施例 3

本发明涂层另一个实施方案的例子是具有金属粘合层、具有宏观裂

- 纹图案的第一氧化锆涂层和低密度而无裂缝图案的二氧化锆层的涂层，所述第一氧化锆涂层的宏观裂纹图案具有向其中加入控制的水平裂纹图案(砖状微观结构)的垂直裂纹分割结构。使用实验设计(DOE)法确定沉积第一氧化锆层的参数。根据前面的实验，已知影响垂直和
- 5 水平裂纹的基本变量。使一些变量保持恒定，这些变量包括粉末和粉末进料速度、间隙(火炬到基材的距离)和具体的火炬和火炬操作参数。使用电流的170安培和采用氩-氢气体混合物的PST 1108型等离子体喷涂火炬。火炬的表面速度和推距速度依DOE而不同。在DOE中，对于所有的涂层，氧化锆层都为34-36密耳(0.86-0.91毫米)厚。
- 10 基材都是0.125英寸(3.2毫米)厚、直径为1英寸(2.5厘米)的Mar M-509合金基材，其具有使用PST 1108火炬沉积的、镍-5重量%Al的5密耳(0.13毫米)粘合层。DOE控制变量并观察到的因变量显示如下。

- 特别感兴趣的因变量是垂直和水平裂纹。用新的基材并改变控制
- 15 沉积参数而重复整个8-线性DOE 3次。所有样品都单独安装并抛光。只使用一个“观察者”来计算所有裂纹，并评价每个试样的3个抛光平面。DOE基体和观察到的CPI与砖化%如下。

用于研究3-D分割的氧化锆的DOE基体

表面速度		推距		CPI*	裂纹/厘米	砖化%
英寸/分钟	米/分钟	英寸/转	厘米/转			
950	2.4	0.0625	0.16	61,58,65	24,23,26	45,53,30
3750	9.5	0.0625	0.16	44,49,52	17,19,20	5,8,9
950	2.4	0.25	0.64	66,64,69	26,25,27	32,21,17
3750	9.5	0.25	0.64	50,48,56	20,19,22	9,8,6
2350	6.0	0.0625	0.16	64,67,58	25,26,23	22,17,17
2350	6.0	0.25	0.64	69,72,68	27,28,27	15,14,16
950	2.4	0.125	0.32	63,69,68	25,27,27	32,20,22
3750	9.5	0.125	0.32	50,59,55	20,23,22	9,10,8

- 20 *每个样品3个抛光平面的平均值，这表明这3种单独的涂层进行8个DOE线性中的每个。对于此表格，将值四舍五入为整数。

- 对于试验中任何给定的线性，CPI或裂纹/厘米和砖化%的结果在三个测试之间是十分相似的。使用如下的多个相关方法来分析数据。首先评价两个控制因素和CPI或裂纹/厘米的3个测量值这些重要因素，这考虑到两个主要因素，平方的因素和表面速度与推距之间的相
- 25

互作用因素。在此分析中，先标准化自变量（见 Basic Statistics，第四版，作者 Kiemele, Schmidt 和 Berdine, Air Academy Press, 1999），这使得最重要的变量可被确认。对于 CPI，出现 4 项是重要的，主变量和它们的平方，没有相互作用项。用相同的方法处理砖化 % 数据，出现 3 项是重要的，表面速度和推距的主变量加它们的相互作用。知道了重要的变量，使数据符合它们而不使用多种相关方法编码（coding）。对于上面的 DOE 和选择的自变量的范围，相关方程如下。

$$\text{CPI} = 38.15 + 0.0174 * \text{SS} + 211.2 * \text{Adv} - 4.724 * (\text{SS}/1000)^2 - 592.2 * (\text{Adv})^2$$

$$\text{裂纹/厘米} = \text{CPI} / 2.54$$

$$\% \text{ Bk} = 53.16 - 0.01238 * \text{SS} - 109.79 * \text{Ad} + 0.0309 * \text{SS} * \text{Adv}$$

其中，SS 是表面速度（英寸/分钟），Adv 是推距（英寸/转）。例如，如果需要设计具有高砖化的涂层，则慢的表面速度和慢的推距是有利的。这些结果仅严格用于使用 PST 1108 型火炬和此处使用的粉末和沉积参数获得的涂层密度。然而，此处描述的 DOS 方法可以用于其它火炬和粉末系统。使用相似的 DOE 基体来开发使用 ZrO-182 粉末和 Metco 3MB 火炬的裂纹图案。

使用上述热震试验表征上面 DOE 中的涂层的抗热震性。只有 DOE 的第一条线性中的涂层显示了涂层剥落。此涂层具有最高的 CPI（裂纹/厘米）和砖化 % 的组合。其它线性的涂层均没有显示任何剥落，并且没有边缘裂纹，或当在放大 30× 下检查时只有较小的边缘裂纹。

可以容易地构建这样一种多层系统，该系统具有金属粘合层、具有砖状微观结构内层的一种上述涂层和与实施例 1 和 2 中描述的相同的低密度氧化锆的第氧化锆层。这种多层涂层将具有与实施例 1 中的描述相同的摩擦容限。然而，由于独特的砖状微观结构，所以在一些应用中，由于磨擦容限，可以使用这些涂层而不用加入低密度的第氧化锆层。

实施例 4

本发明另一个实施方案的实施例包含设计多层涂层从而仅使用上述多层涂层中的两层就具有如下表所示的特定热导率。第一层是致密的、垂直分割的由氧化钇稳定的氧化锆涂层。该涂层的致密度约为 92%，并具有约 50 条垂直分割裂纹/英寸（20 条裂纹/厘米）。可以通过

以前定义的砖化 % 部分表征从一些垂直裂纹中延伸出的水平分支裂纹。在这种情况下, 假设砖化 % 为约 10 %。

本实施例中的第二层是用作多层涂层中上层的低密度磨损层。此涂层的密度为理论密度的约 65 %, 在抛光横截面正常放大 100 × 的视图下既没有垂直分割裂纹也没有小的可辨识的水平裂纹。根据单层热导率值, 下表给出了对于内层和外层层厚的不同组合、总厚度为 80 密耳 (2 毫米) 的多层的热导率和计算出的温度下降。

层 1 (分割的氧化 锆) 厚度		层 2 (65%密度) 厚度		总温度下降		表观热导率
密耳	毫米	密耳	毫米	°F	°C	W/cm/°K
60	1.5	20	0.5	381	212	0.00583
40	1.0	40	1.0	499	277	0.00511
20	0.5	60	1.5	605	336	0.00460

在此简化的示范计算中使用的假设是没有辐射或对流, 并且在层间没有界面阻力的单向热流, 热通量 (heat flux) 为 60 瓦特, 层 2 的外表面处的温度为 2550 °F (1399 °C)。

在实践中, 可以制造该复合多层, 并使用诸如激光闪光法这样的方法测量整个系统以确定该复合体的实际热导率。穿过这种复合多层的实际温度下降取决于前表面的实际温度和由实际环境传递给前表面的有效热通量以及基材的温度及其热通量。该计算说明了通过多层涂层系统提供进一步热导率设计的可能性。

通常, 多层涂层提供优异的隔热层和优异的磨损层。它们有助于提供可能具有优异的抗热震性和抗热疲劳性的比以前能够达到的厚得多的涂层。例如, 内层和外层的总厚度为约 0.2 - 约 10 毫米, 有利的是超过约 2 毫米, 和最有利的是总厚度约为 2 - 5 毫米。最有利的是, 外陶瓷层具有的完整性或强度足以在涂层的初始热循环过程中防止来自内陶瓷层的垂直宏观裂纹穿过外陶瓷层传播。然而, 在燃气轮机设备的扩展操作中, 外陶瓷层会产生有限的裂纹, 但该涂层的独特多层结构似乎限制了常与裂纹有关的剥落。此外, 可以提供具有预定热导率的隔热涂层 - 这些涂层通常包含具有不同微观结构的多层陶瓷材料, 这些微观结构也为涂层系统提供大得多的抗热震性。

在燃气涡轮发动机的涡轮和压缩部分和其它应用中都可能发现该涂层系统的应用。例如，有利的是被涂覆的基材是燃气涡轮发动机的部件如燃气涡轮发动机用气封。最有利的是，该多层涂层是磨损涂层；特别是使用这些磨损涂层作为相对浆叶端部或刀口的气封。

- 5 可以形成本发明的许多可能实施方案而不背离其范围，因此，要理解的是，本文中列出的所有内容应解释为说明性的意义而非限制性意义。

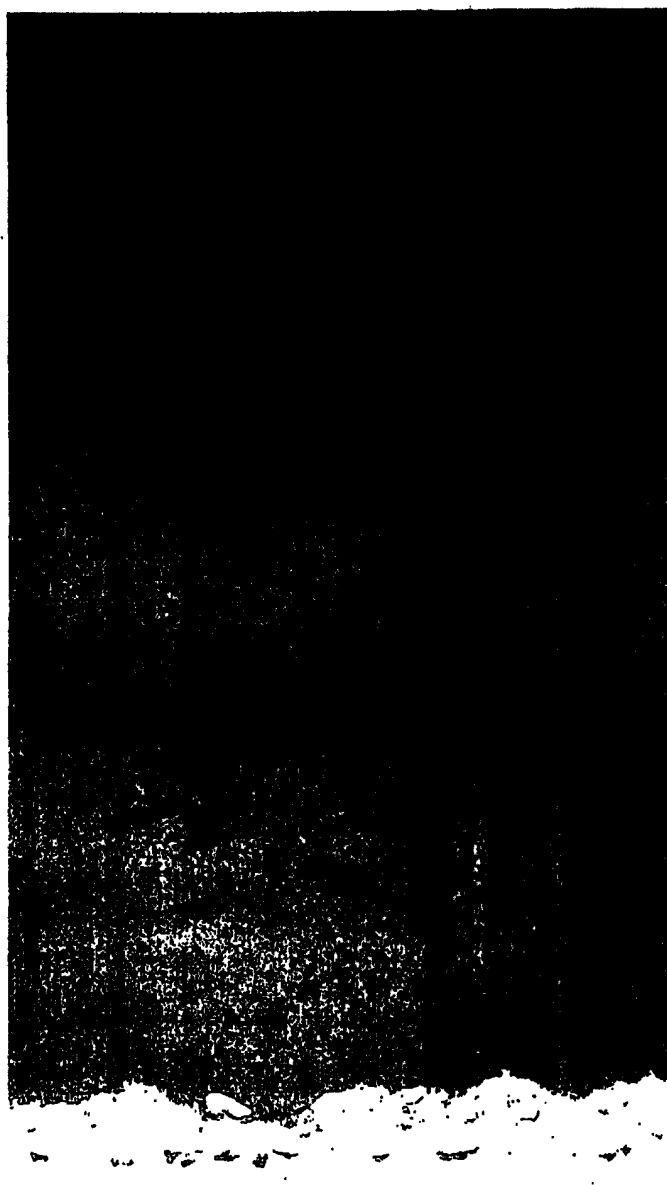


图 1

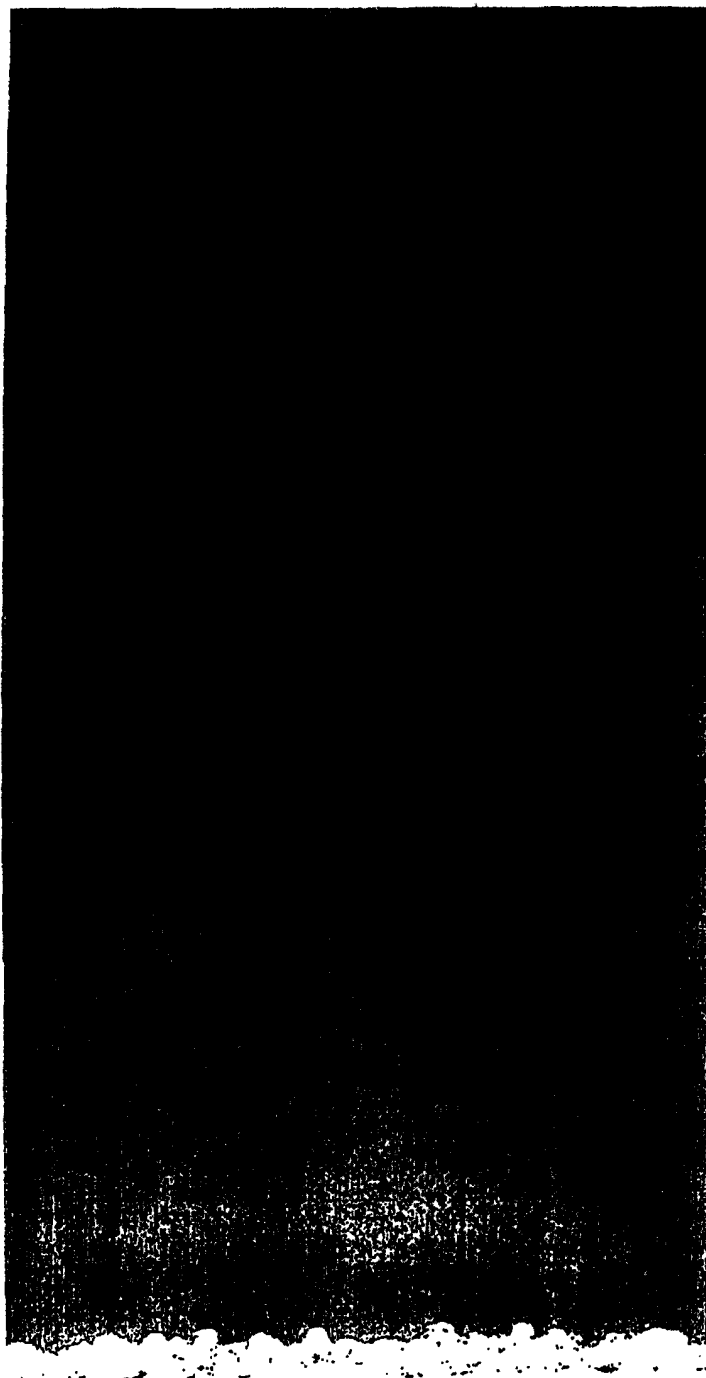


图 2

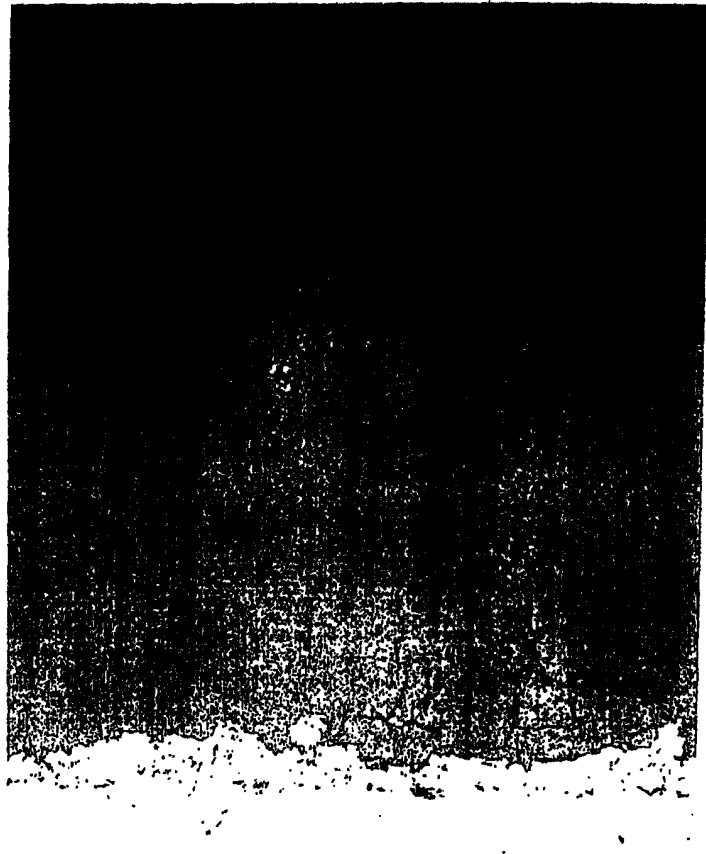


图 3