



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102477524 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201110393311. 5

(22) 申请日 2011. 11. 22

(30) 优先权数据

12/951350 2010. 11. 22 US

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 S·S·帕布拉 V·K·帕里克

S·桑亚尔 P·巴塔查亚

K·阿南德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李进 林森

(51) Int. Cl.

C23C 4/10(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2006/0151856 A1, 2006. 07. 13,

US 2006/0151856 A1, 2006. 07. 13,

US 2008/0220177 A1, 2008. 09. 11,

US 6025078 A, 2000. 02. 15,

US 2005/0036891 A1, 2005. 02. 17,

CN 101405423 A, 2009. 04. 08,

EP 2196559 A1, 2010. 06. 16,

US 4328285 , 1982. 05. 04,

US 4913961 , 1990. 04. 03,

Prabhakar Mohan, et al.. Degradation of Thermal Barrier Coatings by Fuel Impurities and CMAS: Thermochemical Interactions and Mitigation Approaches. 《Journal of Thermal Spray Technology》. 2010, 第19卷(第1-2期),

P.C. Tsai, et al.. Hot corrosion behavior of laser-glazed plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings in the presence of V2O5. 《Surface & Coatings Technology》. 2006, 第201卷

审查员 赵睿

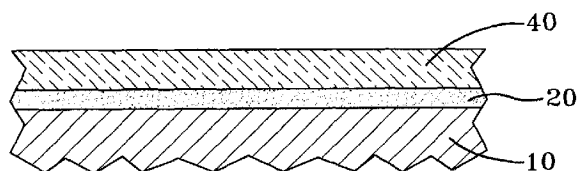
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

抗钕涂层系统

(57) 摘要

一种耐高温钕侵蚀的抗钕涂层系统。所述系统包含高温超合金基底。粘合层覆在超合金基底上面。粘合层可以多层涂布。陶瓷涂层覆在粘合层上面。陶瓷涂层进一步包含用至少一种选自 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sc^{3+} 和 Ce^{4+} 的以约5-10重量%的量存在的阳离子稳定的氧化锆。一个表面涂层可覆在陶瓷涂层上面。表面涂层可为用具有比 Y^{3+} 更大原子半径的阳离子渗入的YSZ的牺牲层。或者,表面涂层可包含用 Ce^{4+} 稳定的氧化锆。



1. 一种耐高温钎侵蚀的抗钎涂层系统,所述系统包含:
超合金基底;
覆在超合金基底上面的粘合层;和
覆在粘合层上面的陶瓷涂层,该陶瓷涂层进一步包含用具有比 Y^{3+} 更小原子半径的稀土元素种类阳离子稳定的氧化锆,其中阳离子形成所述种类的氧化物;和
牺牲性表面涂层,该牺牲性表面涂层包含用氧化钇稳定的氧化锆和用至少一种具有比 Y^{3+} 更大原子半径的稀土元素种类阳离子稳定的氧化锆,其中阳离子形成所述种类的氧化物。
2. 权利要求 1 的抗钎涂层系统,其中具有比 Y^{3+} 更小原子半径的稀土元素种类包括至少一种选自 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sc^{3+} 和 Ce^{4+} 的以 5-10 重量 % 的量存在的阳离子,并且其中覆在陶瓷涂层上面的陶瓷层厚度为 0.007-0.040"。
3. 权利要求 1 的抗钎涂层系统,所述系统进一步包括牺牲性表面涂层,该牺牲性表面涂层包含用以 2-20 重量 % 的量存在的氧化钇稳定的氧化锆和用以 4-12 重量 % 的量存在的至少一种具有比 Y^{3+} 更大原子半径的稀土元素种类阳离子稳定的氧化锆,其中阳离子形成所述种类的氧化物。
4. 权利要求 3 的抗钎涂层系统,其中所述牺牲性表面涂层包括固有的孔隙和裂缝,并且其中该表面涂层为具有 7-40" 厚度的用 2 重量 %-20 重量 % 氧化钇稳定的氧化锆,并且其中至少一种具有比 Y^{3+} 更大原子半径的稀土元素种类阳离子选自 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} , 以 5-10 重量 % 的量存在,并且作为溶液渗入到 YSZ 层的孔隙和裂缝中。
5. 权利要求 4 的抗钎涂层系统,其中溶液被渗入到 YSZ 层中至 0.0001-0.0005" 的厚度。
6. 权利要求 3 的抗钎涂层系统,其中所述牺牲性表面涂层为用氧化钇稳定的氧化锆和用至少一种具有比 Y^{3+} 更大原子半径的稀土元素种类阳离子稳定的氧化锆,其中该至少一种阳离子选自 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} , 并且其中 YSZ 粉末和用至少一种阳离子稳定的氧化锆粉末被均匀地混合并共沉积。
7. 权利要求 1 的抗钎涂层系统,其中粘合层为覆在基底上面的 $MCrAlY$, 其中 M 为选自 Ni、Fe、Co 及其组合的元素。
8. 权利要求 1 的抗钎涂层系统,其中覆在基底上面的粘合层为选自 Pt、Ir、Ir-Hf、Ir-Pt 和 Pt-Rh 的被涂布至 0.002-0.015 英寸厚度的金属。
9. 权利要求 1 的抗钎涂层系统,其中粘合层包含多层,覆在基底上面的第一层包含 $MCrAlY$, 其中 M 为选自 Ni、Fe、Co 及其组合的元素,并且覆在基底上面的第二层包含选自 Pt、Ir、Ir-Hf、Ir-Pt 和 Pt-Rh 的被涂布至 0.002-0.015" 厚度的金属。
10. 权利要求 7 的抗钎涂层系统,其中粘合层被涂布至 0.010-0.012" 的厚度。
11. 权利要求 1 的抗钎涂层系统,其中覆在粘合层上面的所述陶瓷涂层包含用以 5-10 重量 % 的量存在的至少一种选自 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sc^{3+} 和 Ce^{4+} 的阳离子稳定的氧化锆,其中阳离子形成所述种类的氧化物,并且其中牺牲性表面涂层进一步包含烧绿石,并且覆在所述陶瓷涂层上面的烧绿石层的厚度为 0.007-0.040"。
12. 一种耐高温钎侵蚀的抗钎涂层系统,所述系统包含:

超合金基底；

覆在超合金基底上面具有 0.002-0.015 英寸厚度的粘合层；和

覆在粘合层上面的第一陶瓷涂层，所述第一陶瓷涂层包含用 2-20 重量 % 氧化钇稳定的氧化锆，其中所述第一陶瓷涂层被涂布在粘合层的上面至 0.010-0.040” 的厚度；并且

其中 YSZ 层中固有的孔隙和裂缝用具有比 Y^{3+} 更大原子半径的稀土元素种类的阳离子溶液渗入，其中阳离子溶液形成所述种类氧化物以稳定氧化锆。

13. 权利要求 12 的涂层，其中稀土元素种类选自 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} 。

14. 权利要求 13 的抗钕涂层，其中稀土元素种类的阳离子被渗入到 YSZ 层中至 0.0001-0.0005” 的厚度。

15. 一种耐高温钕侵蚀的抗钕涂层系统，所述系统包含：

超合金基底；

覆在超合金基底上面具有 0.002-0.015 英寸厚度的粘合层；

覆在粘合层上面的第一陶瓷涂层，所述第一陶瓷涂层包含用 2-20 重量 % 氧化钇稳定的氧化锆，其中所述第一陶瓷涂层被涂布在粘合层的上面至 0.001-0.005” 的厚度；和

覆在所述第一陶瓷涂层上面的第二陶瓷涂层，所述第二陶瓷涂层进一步包含用具有比 Y^{3+} 更小原子半径的稀土元素种类的阳离子稳定的氧化锆，并且其中阳离子形成所述种类的氧化物。

16. 权利要求 15 的抗钕涂层系统，其中具有比 Y^{3+} 更小原子半径的稀土元素种类包括至少一种选自 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sc^{3+} 和 Ce^{4+} 的以 5-10 重量 % 的量存在的阳离子。

17. 权利要求 16 的抗钕涂层系统，其中所述第二陶瓷涂层的厚度为 0.007-0.040”。

18. 权利要求 16 的抗钕涂层，其中在所述第二陶瓷涂层中固有的孔隙和裂缝用选自 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} 的稀土元素种类阳离子溶液渗入，其中阳离子溶液形成所述种类的氧化锆。

19. 权利要求 18 的抗钕涂层，其中稀土元素种类的阳离子渗入到所述第二陶瓷涂层中至 0.0001-0.0005” 的厚度。

抗钒涂层系统

技术领域

[0001] 本发明涉及当暴露于重质燃油的燃烧副产物时具有改善的耐腐蚀性的涂层系统，并且更具体地讲，涉及涂布于超合金的涂层系统，该超合金在暴露于来自重质燃油燃烧的钒种类侵蚀的高温应用中使用。

[0002] 发明背景

[0003] 氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ) 为用于改善高温金属中所用金属的性能的熟知材料。YSZ 通常通过高温热喷涂工艺涂布为热障涂层 (TBC)。TBC 增大高温基底金属的操作温度。另外，粘合层 (bond coat) 被涂布在 TBC 与高温金属之间，以减少 TBC 与高温金属之间的热失配，这改善了 TBC 的抗破裂性。该热障涂层系统包括粘合层和 TBC。粘合层通常为 MCrAlY，其中 M 为选自 Ni、Co、Fe 及其组合的金属。

[0004] 热障涂层系统通常用于燃气涡轮发动机的热区以改善高温基底金属的温度性能。这些高温基底金属用于组件比如燃烧室和涡轮叶片。高温金属通常为超合金金属，并且可为镍基超合金、钴基超合金、铁基超合金及其组合。TBC 系统显著增大这些超合金金属的高温性能范围。

[0005] 燃气涡轮发动机可使用多种不同的燃料操作。这些燃料在发动机的燃烧室区于 2000° F (1093°C) 或超过该温度的温度下燃烧，并且燃烧的气体用于旋转位于发动机的燃烧室区后部的发动机涡轮区。随着能量从燃烧的热气体提取，动力由旋转的涡轮区产生。通常在经济上有益的是使用可得到的最廉价燃料操作燃气涡轮发动机。更加丰富和廉价的石油燃料之一为重质燃油 (HFO)。HFO 为经济的燃料的原因之一是其不被重度精炼。未被重度精炼，其含有多种杂质。这些杂质之一为钒，其在高温燃烧下形成氧化钒 (V_2O_5)。即使将 MgO 作为燃料添加剂加入，并且，MgO 因在热障涂层的外表面上或其附近形成惰性钒酸镁化合物而起钒种类反应抑制剂作用，但 MgO 不完全防止 YSZ 热障涂层的侵蚀，因为氧化钒可渗入热障涂层中的微细裂纹和孔隙，提供的通道不仅到 YSZ 热障涂层，而且到下面的粘合层。 V_2O_5 为酸性氧化物，其可自存在于这样热障涂层中的裂缝和孔隙中的 YSZ 浸析氧化钒。侵蚀机制通过以下反应提供：

[0006] $ZrO_2(Y_2O_3) + V_2O_5 \rightarrow ZrO_2(\text{单斜}) + 2YVO_4$

[0007] 因此， V_2O_5 保持快速侵蚀 YSZ 的能力，引起其劣化并由热气流除去。TBC 的丧失使基底金属和任何剩余的粘合层暴露于升高温度下的燃烧热气体。在这些升高的温度下，基底金属和粘合层受到燃烧热气体的腐蚀，这缩短它们的寿命。结果，组件比如燃烧室和涡轮叶片必须以更短的间隔替换，这也意味着用于涡轮的额外维护时间，期间涡轮不产生动力。

[0008] 不受到燃烧热气体侵蚀的可涂布于燃气涡轮发动机的热气路组件的热障涂层系统在本领域是合乎需要的。具体地讲，涂层系统应耐受可由 HFO 产生的 V_2O_5 侵蚀，而同时提供对基底金属的热保护，使其预期寿命可得到改善。

发明内容

[0009] 本文阐述了耐高温钒侵蚀的抗钒涂层系统。系统包含高温超合金基底。粘合层覆

在超合金基底上面。粘合层可以多层涂布。陶瓷涂层覆在粘合层上面,其包含用具有比 Y^{3+} 更小原子半径的稀土元素种类阳离子稳定的氧化锆。具有比 Y^{3+} 更小原子半径的稀土元素种类构成陶瓷涂层的约 5-10 重量%。

[0010] 在另一个实施方案中,抗钕涂层系统包含高温超合金基底。粘合层覆在超合金基底上面。粘合层可以高达约 0.002-0.015" 厚度的多层涂布。第一陶瓷涂层覆在粘合层上面,其包含用氧化钕稳定的氧化锆。氧化钕构成该陶瓷涂层的约 2-20 重量%并且涂布至 0.010-0.040" 的厚度。该涂层(也称为 YSZ)固有地包括孔隙和裂缝。这些裂缝和孔隙渗入以溶液形式存在的具有比 Y^{3+} 更大原子半径的稀土元素种类阳离子。阳离子溶液形成该种类的氧化物。

[0011] 在第三个实施方案中,抗钕涂层系统包含高温超合金基底。粘合层覆在超合金基底上面。粘合层可以高达约 0.002-0.015" 厚度的多层涂布。第一陶瓷涂层覆在粘合层上面,其包含用氧化钕稳定的氧化锆。氧化钕构成该陶瓷涂层的约 2-20 重量%并且涂布至约 0.001-0.005" 的厚度。第二陶瓷涂层被涂布覆在第一陶瓷涂层上面。第二陶瓷涂层包含用具有比 Y^{3+} 更小原子半径的稀土元素种类阳离子稳定的氧化锆。阳离子形成该种类的氧化物。

[0012] 用于本文时,术语抗钕涂层和耐钕侵蚀涂层指耐钕及其种类包括(但不限于) V_2O_5 的侵蚀的涂层,特别是这样的种类存在下的升高温度下。

[0013] 本文所阐述涂层系统的一个有利条件是,其可在包括比如在廉价燃油(比如重质燃油)燃烧时产生的氧化钕的环境下长存。

[0014] 本文所阐述涂层系统的另一个有利条件是,在一种形式中,用比氧化钕更不易受氧化钕侵蚀影响的种类来稳定氧化锆,并且因此比 YSZ 更加稳定。

[0015] 本发明一种不同形式的一个有利条件是,用比氧化钕更易受氧化钕侵蚀影响的种类来稳定氧化锆层。在该形式中,所述层起牺牲层作用,因为氧化锆优先地侵蚀它而不是 YSZ。

[0016] 因为本文所阐述涂层系统更不易受到来自廉价燃料比如重质燃油燃烧的氧化钕侵蚀和破裂的影响,涂布该涂层系统的基底的预期寿命得到延长,并且包括这样涂布的基底的涡轮机组件的工作寿命也得到延长,使得停工维修之间的平均时间长度增加,并且总的停工维修时间得到减小。

[0017] 通过以下优选实施方案的更详细描述,结合附图,其通过实例的方式阐明本发明的原理,本发明的其它特征和有利条件将是显而易见的。

附图说明

[0018] 图 1 公开具有抗钕性的涂层系统的第一个实施方案,其包括覆在基底上面的粘合层和形成覆在粘合层上面的表面涂层的陶瓷涂层。

[0019] 图 2 公开具有抗钕性的涂层系统的第二个实施方案,其包括覆在基底上面的粘合层、覆在粘合层上面的陶瓷涂层和覆在陶瓷涂层上面的牺牲性表面涂层。

[0020] 图 3 公开具有抗钕性的涂层系统的第三个实施方案,其包括覆在基底上面的粘合层、覆在粘合屏障涂层上面的陶瓷涂层和覆在陶瓷涂层上面的烧绿石表面涂层。

[0021] 图 4 公开具有抗钕性的涂层系统的第四个实施方案,其包括覆在基底上面的粘合

层、覆在粘合层上面的 YSZ 陶瓷涂层,所述 YSZ 陶瓷涂层已经渗入稀土元素阳离子种类,这形成薄表面涂层。

[0022] 图 5 公开具有抗钒性的涂层系统的第五个实施方案,其包括覆在基底上面的粘合层、覆在粘合层上面的第一 YSZ 陶瓷涂层和覆在第一 YSZ 陶瓷涂层上面的第二陶瓷涂层。

[0023] 图 6 公开具有抗钒性的涂层系统的第六个实施方案,其包括覆在基底上面的粘合层、覆在粘合层上面的第一 YSZ 陶瓷涂层、覆在第一 YSZ 陶瓷涂层上面的第二陶瓷涂层,所述第二个陶瓷涂层已经渗入稀土元素阳离子种类。

[0024] 图 7 为图 4 的放大视图,其显示稀土元素种类涂层和来自稀土元素种类涂层的浸渗剂 (infiltrant),该浸渗剂渗透对 YSZ 涂层表面开放的孔隙和裂缝。

具体实施方式

[0025] 在本文阐述了在其中存在钒种类的环境条件下具有改善的耐钒及其种类侵蚀的涂层系统。钒种类特别是 V_2O_5 为廉价燃料或石油产品比如重质燃油 (HFO) 的燃烧副产物。由 HFO 燃烧产生的 V_2O_5 侵蚀常用的热障涂层比如 YSZ。 V_2O_5 为酸性氧化物,其侵蚀 YSZ 中的氧化钇,从而导致 YSZ 损坏及其去稳定作用。 V_2O_5 也侵蚀粘合层比如 MCrAlY,该粘合层常用于减少存在于陶瓷热障涂层与金属基底之间的差别热膨胀导致的应力。一旦 MCrAlY 被成功侵蚀,基底本身受到可存在于燃料燃烧产物中的钒种类及其它腐蚀性副产物的腐蚀性侵蚀。本文阐述的涂层系统不仅包括耐钒种类并且特别是 V_2O_5 侵蚀的陶瓷涂层,而且包括涂布于基底上的粘合层,以当陶瓷热障涂层已经破裂或不再有效防止腐蚀性种类穿透粘合层时,对下面的金属材料提供保护免于腐蚀性种类比如 V_2O_5 的侵蚀。涂层系统也可对下面的基底提供热保护。

[0026] 图 1 表示涂层系统的第一个实施方案。在该实施方案中,如同在本文所描述的所有实施方案中那样,涂层系统包括基底 10。尽管基底可为能够于约 2000°F (1093°C) 或超过该温度的高温下操作的任何金属材料,这些高温金属材料通常为超合金,包括 (但不限于) Ni 基超合金、Co 基超合金、Fe 基超合金和包括 Ni、Fe 和 Co 组合的超合金。当采取合适的步骤保护超合金基底免于腐蚀和 / 或氧化时,这些超合金能够于 2000°F (1093°C) 或超过该温度的温度下操作延长的时间期间。

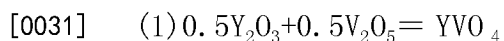
[0027] 在该第一个实施方案中,直接覆在基底 10 上面的为粘合层 20。粘合层 20 可为涂布于金属基底上的 MCrAlY,其中 M 为选自 Ni、Co、Fe 及其组合的金属,尽管已经使用其它粘合层比如 NiAl 和 PtAl 和 PtNiAl。虽然涂布于基底 10 上的粘合层 20 可提供一些保护免于与可存在于热燃烧气体中的腐蚀性种类接触,其主要帮助减少由于金属基底 10 与任何上面陶瓷涂层的差别热膨胀可在升高温度下存在的热失配导致的应力。 MCrAlY 粘合层包括铝。当粘合层暴露于包括氧气的热燃烧气体时,在粘合层表面形成铝的热生长氧化物 (TGO)。在操作温度下随时间增加而经历一些生长的 TGO 有助于减轻任何上面的陶瓷涂层与基底之间的应力,从而减少陶瓷涂层破裂的驱动力。粘合层可涂布至约 0.002-0.015 英寸厚度,尽管优选的厚度通常为 0.002-0.012",或者更优选地为 0.010-0.012 英寸。在功能上,与基底或覆在粘合层上面的陶瓷涂层厚度相比较,粘合层相对薄。

[0028] 在本文描述的所有实施方案中,涂布于基底 10 上的粘合层 20 或者也可为基本上纯的铂 (Pt)、基本上纯的铱 (Ir)、铱 - 钨合金 (Ir-W)、铱 - 钨合金 (Ir-W) 或铂 - 铱合金

(Pt-Rh)。当然,如果要求,粘合层可包括这些材料中多于一种材料的层。因此,粘合层 20 涂布为两层或更多层。其可包括 MCrAlY 层和如以上阐述的贵金属或贵金属组合的层。当粘合层包括这些贵金属之一或贵金属组合时,其不受燃烧产物比如腐蚀剂包括钒种类并且特别是 V_2O_5 侵蚀的影响。尽管包括贵金属或贵金属组合的粘合层 20 高度耐 V_2O_5 侵蚀,其对氧气为可渗透的。因此,如果粘合层 20 包含多于一层,并且外层包括贵金属或贵金属组合,氧气仍然可通过外层扩散以致于 TGO 可在 MCrAlY 内层表面生长。多层粘合层的总厚度位于 0.002-0.015 英寸粘合层厚度的较厚公差范围,优选地为约 0.010-0.012"。

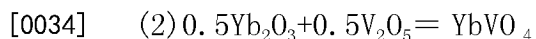
[0029] 在第一个实施方案中,陶瓷涂层 40 被涂布于粘合层 20 上面。陶瓷涂层 40 包括用至少一种选自 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sc^{3+} 和 Ce^{4+} 的以 4-12 重量%的量存在的阳离子稳定的氧化锆。陶瓷涂层以约 0.005-0.050", 并且优选地以约 0.007-0.040" 的厚度涂布。与已经传统地用于稳定 YSZ 的 Y^{3+} 相比,这些种类中的每一种阳离子具有较小的原子半径,并因此更为酸性。因此, Yb^{3+} 或该组中的任何其它阳离子应对 ZrO_2 提供比 Y^{3+} 更具抗性的稳定剂,使得陶瓷涂层 40 应提供更优良的耐 V_2O_5 侵蚀性和提供比 YSZ 更长的寿命。在所阐述的种类中, Yb^{3+} 为 ZrO_2 的优选稳定剂。当然,在 V_2O_5 存在下,例如 Yb^{3+} 对 ZrO_2 为比 Y^{3+} 更具抗性的稳定剂,这可通过形成的自由能得到显示。

[0030] 关于以下方程式 1:



[0032] 具有焓 ΔH 为 -1.370eV。

[0033] 关于以下方程式 2:



[0035] 具有焓 ΔH 为 -1.278eV。因此, $YbVO_4$ 在相同条件下比 YVO_4 更加难以形成,表明自 Yb^{3+} 阳离子形成的氧化锆为比自 Y^{3+} 阳离子形成的氧化钇更加有效的稳定剂。

[0036] 涂层系统的第二个实施方案在图 2 中得到阐述。该第二个涂层系统与在图 1 中阐述的涂层系统的不同在于,第二个涂层系统包括覆在陶瓷涂层 40 上面的另外陶瓷表面涂层 50。基底 10、粘合层 20 和陶瓷涂层 40 与在图 1 中阐述的实施方案中所描述的这些特征基本相同。另外的陶瓷表面涂层 50 覆在陶瓷涂层 40 上面,但是与陶瓷涂层的不同在于,其进一步包含用 2-20 重量%氧化钇稳定的 YSZ 层。这样的 YSZ 层包括孔隙和裂缝,通常以微细裂纹形式存在,如同通常在用熟知的热喷涂工艺涂布的陶瓷涂层所见的那样。然而该 YSZ 涂层与熟知的 YSZ 层的不同在于,该层进一步包括用约 5-10 重量%具有比 Y^{3+} 更大原子半径的稀土元素种类稳定的氧化锆。这些稀土元素种类包括选自 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} 的阳离子,其随后被氧化。这些稀土元素种类氧化物,而不是 YSZ,优先地受到以氧化钒形式存在的钒的侵蚀。最后该层将耗尽所述种类氧化物并且氧化钒将侵蚀 YSZ,导致该层的破裂或丧失。那么该表面涂层为牺牲层。表面涂层被涂布至约 0.001-0.005' 的厚度。覆在粘合层 20 上面的陶瓷涂层 40 和表面涂层 50 的总厚度为约 0.050" 或者更少。

[0037] 牺牲性表面涂层 50 可用两种方法中的一种方法涂布。如先前所指出的那样,YSZ 通常包括裂缝和孔隙,其为用于涂布涂层的热喷涂工艺的正常结果,尽管当要求时,孔隙的量可通过使用另外的易消失 (fugitive) 材料小心地加以控制。所述牺牲层通过用至少一种选自 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} 的种类的阳离子的溶液渗

入 YSZ 层的孔隙而产生。然后将所述种类氧化,形成与氧化锆的氧化物,占据 YSZ 的孔隙和裂缝。所述种类氧化物而不是 YSZ 优先地受到以氧化钒形式存在的钒的侵蚀。以该方式涂布的稀土元素种类渗入裂缝和孔隙至 0.0001-0.0005" 的深度。最后,所述种类氧化物将耗尽并且氧化钒将侵蚀 YSZ,导致所述牺牲层的破裂或丧失。

[0038] 牺牲性表面涂层 50 也可通过选择 YSZ 粉末和用至少一种选自 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} 的种类的阳离子形成的氧化物稳定的氧化锆粉末涂布在陶瓷涂层 40 上面。YSZ 粉末与镧系(稀土元素)稳定的种类粉末的比例在要求时可以变化;然而,镧系稳定的种类粉末比例大于约 30% 为优选。将所述粉末充分混合以实现基本均匀并通过任何一种熟知的共沉积技术共沉积。如果要求的话,当粉末沉积时,通过变化组分粉末(即 YSZ 和镧系稳定的种类)的量可在表面涂层 50 中实现梯度组成。用于本文时,混合基本均匀意指粉末被充分混合以散布它们,尽管可存在一些局部区域,其中组分粉末之一以比其它区域稍高或稍低的浓度存在。

[0039] 涂层系统的第三个实施方案在图 3 中得到阐述。该第三个涂层系统与在图 2 中阐述的涂层系统的不同在于,第三个涂层系统包括覆在第一陶瓷涂层 40 上面的第二陶瓷涂层 60。第二陶瓷层 60 合乎需要地为烧绿石组合物或铈稳定的氧化锆(CSZ)。烧绿石具有通式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, 其中 A 为具有化合价 2^+ 或 3^+ 的金属例如钐、铝、铈、镧或钇,并且 B 为具有化合价 4^+ 或 5^+ 的金属例如铈、铪、铈或锆,其中 A 和 B 金属化合价的总和为 7。然而,随后依赖陶瓷涂层 40 提供对所述系统的进一步保护,并且第二陶瓷层 60 的牺牲性质将服务于其用于延缓第一陶瓷层 40 完全暴露于钒种类的目的。

[0040] 由于多种机制可发生破裂,包括腐蚀性侵蚀陶瓷表面涂层 40、50 和 60。在该情况中,可包括在粘合层 20 中的贵金属或贵金属组合的层保护基底 10 免于暴露于钒种类特别是 V_2O_5 。倘若 V_2O_5 蒸气通过覆在粘合层 20 上面的层中可得到的开放孔隙通道渗入并扩散,粘合层 20 中的贵金属或贵金属组合也用于保护基底免于 V_2O_5 侵蚀。贵金属或贵金属组合的层起最后屏障作用以防止 V_2O_5 渗透。

[0041] 在于图 4 中描绘的另一个实施方案中,覆在粘合层上面的第一陶瓷涂层 70 为覆在粘合层上面的 YSZ 标准层。第一陶瓷涂层 70 包含用 2-20 重量%氧化钇稳定的氧化锆。第一陶瓷涂层 70 被涂布于粘合层上面至约 0.010-0.040" 的厚度。如先前所指出的那样,孔隙和裂缝是用标准热喷涂工艺涂布的 YSZ 中固有的。然后对第一陶瓷涂层 70 用具有比 Y^{3+} 更大原子半径的稀土元素种类的阳离子溶液渗入,其中阳离子溶液形成所述种类的氧化物。优选地,稀土元素种类选自 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} 。稀土元素种类作为溶液渗入 YSZ 层中。浸渗剂在 YSZ 上形成厚度为约 0.0001-0.0005" 的层并将形成稳定的氧化物,但也将渗入 YSZ 涂层 70 表面中的裂缝和孔隙中。甚至在裂缝紧密时,浸渗剂也可经毛细管作用渗透。该渗透进入 YSZ 涂层 70 的裂缝和孔隙中在图 7 中得到最佳显示,其为图 5 的顶部两层 80、70 的放大视图。所述深度的浸渗剂形成包含 YSZ 和用镧系(稀土元素)稳定种类稳定的氧化锆的混合层 80。

[0042] 在于图 5 中描绘的又一个实施方案中,如先前所描述的那样,耐高温钒侵蚀的抗钒涂层系统包含超合金基底 10 和覆在超合金基底上面具有 0.002-0.015 英寸厚度的粘合层 20。覆在粘合层 20 上面的第一陶瓷涂层 70 包含用 2-20 重量%氧化钇稳定的氧化锆。然而,第一陶瓷涂层 70 作为相对薄的陶瓷涂层被涂布在粘合层 20 的上面。该涂层被涂布

至约 0.001-0.005" 的厚度。第二陶瓷涂层 40 被涂布在第一陶瓷涂层 70 的上面。第二陶瓷涂层 40 包含用具有比 Y^{3+} 更小原子半径的稀土元素种类阳离子稳定的氧化锆。该稀土元素种类包括至少一种选自 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sc^{3+} 和 Ce^{4+} 的以约 5-10 重量%的量存在的阳离子。第二陶瓷涂层 40 可被涂布至约 0.007-0.040" 范围内的厚度。

[0043] 本发明的第六个实施方案描绘于图 6 中。如先前所指出的那样,孔隙和裂缝在热喷涂的涂层中是固有的。在该实施方案中,第二陶瓷涂层 40,其为所述系统中的最外部陶瓷涂层,用选自 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} 的稀土元素种类阳离子的溶液渗入,其中阳离子溶液形成所述种类的氧化锆。稀土元素种类的阳离子作为溶液渗入到第二陶瓷涂层中至约 0.0001-0.0005" 的厚度。所述深度的涂层渗透将形成用图 6 中短划线表示的混合层 50。因为用选自 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Ho^{3+} 的稀土元素种类阳离子稳定的氧化锆更易受到燃烧产物中钒种类侵蚀的影响,用这些镧系元素稳定的氧化锆将优先地受到侵蚀。作为燃料添加剂加入的 MgO ,如先前所指出的那样,在外表面上或附近形成惰性钒酸镁化合物而起钒种类反应抑制剂作用,并在镧系稳定的氧化锆牺牲时起帮助密封孔隙和裂缝的作用。

[0044] 尽管本发明已经参照优选的实施方案得到描述,本领域技术人员应理解可作出各种变化并且等价物可取代其要素而不背离本发明的范围。另外,可作出许多修饰以使具体情况或材料适合于本发明的教导而不背离其基本范围。因此,本发明不意欲限于作为实施本发明所预期的最佳方式公开的具体实施方案,而是本发明将包括落入附加权利要求范围内的所有实施方案。

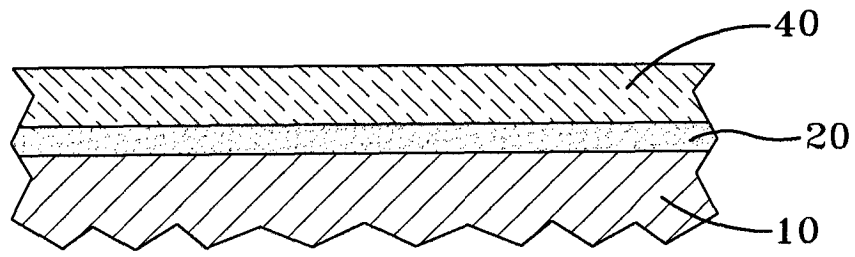


图 1

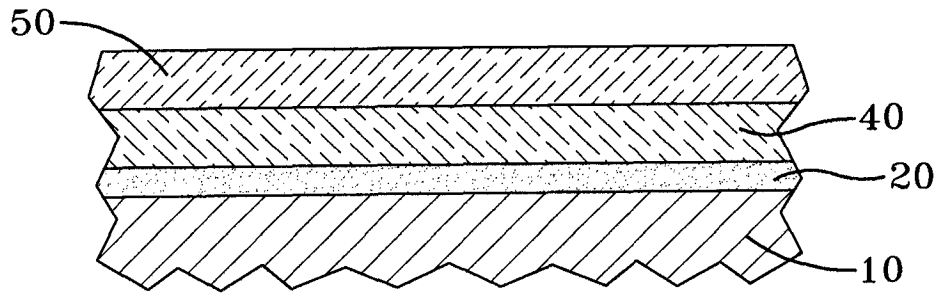


图 2

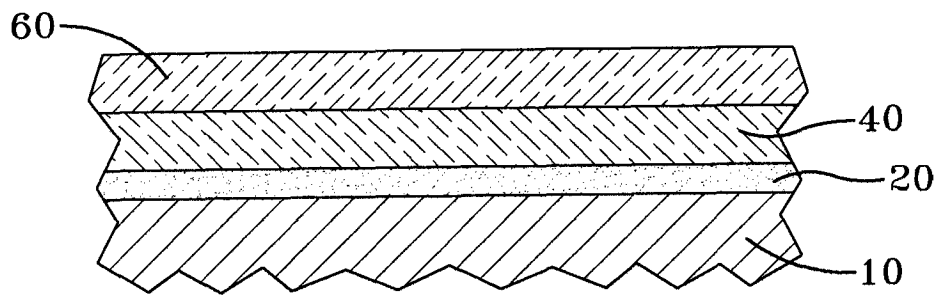


图 3

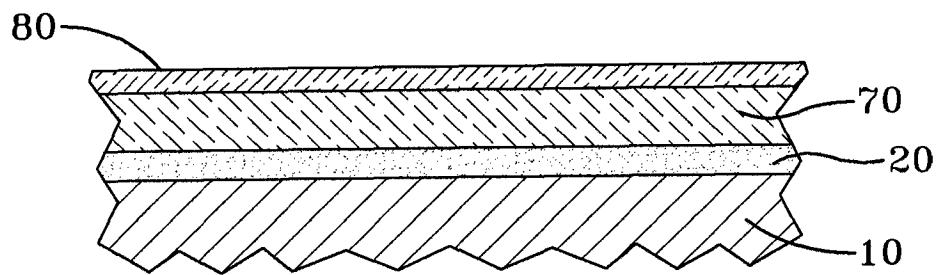


图 4

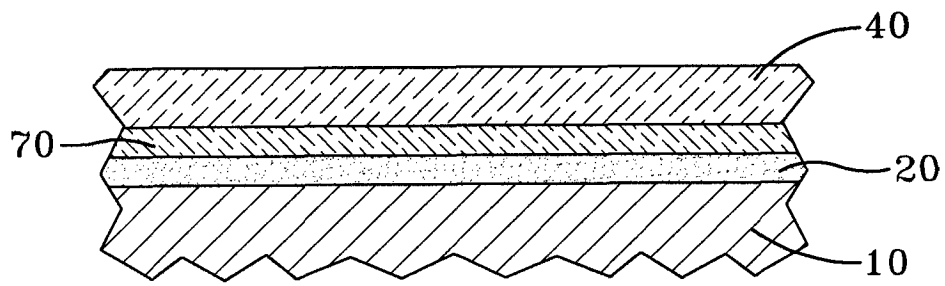


图 5

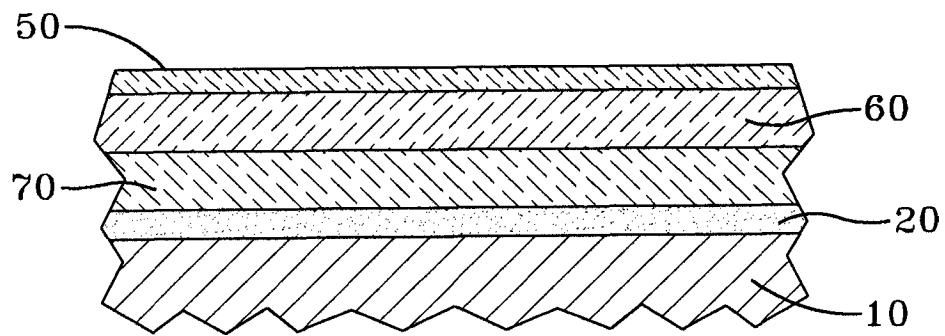


图 6

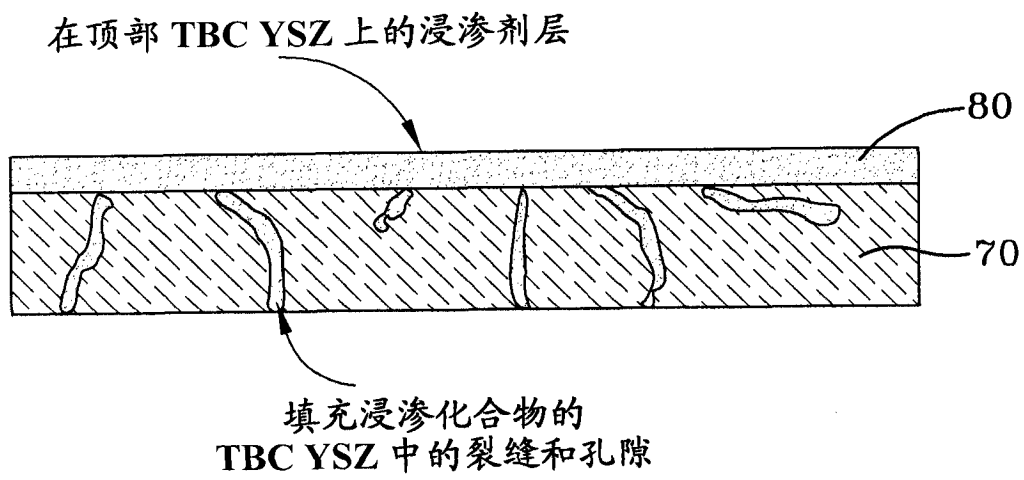


图 7