



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116445848 B

(45) 授权公告日 2025. 06. 20

(21) 申请号 202310420288.7

C23C 4/10 (2016.01)

(22) 申请日 2023.04.19

B05D 7/24 (2006.01)

B05D 1/32 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116445848 A

(56) 对比文件

CN 113969385 A, 2022.01.25

CN 104451671 A, 2015.03.25

(43) 申请公布日 2023.07.18

(73) 专利权人 中国民航大学

程涛涛.“砖-泥”结构陶瓷封严涂层横向裂纹扩展抑制机理.《表面技术》.2025,(第7期),第212-224页.

地址 300300 天津市东丽区津北公路2898号

(72) 发明人 程涛涛 丁坤英 王志平

审查员 熊恒

(74) 专利代理机构 天津才智专利商标代理有限公司 12108

专利代理师 庞学欣

(51) Int.Cl.

C23C 4/134 (2016.01)

C23C 4/073 (2016.01)

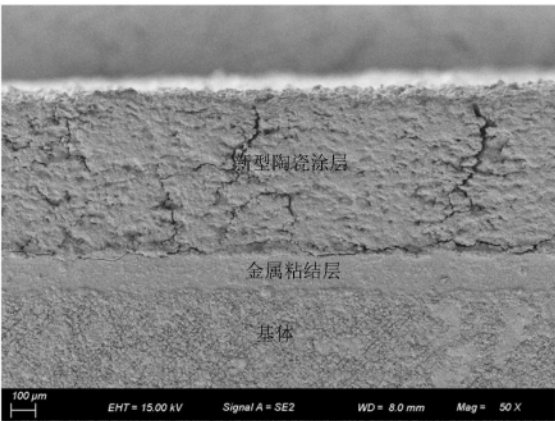
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法

(57) 摘要

一种具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法。其包括MK树脂溶液制备；金属粘结层制备；第一层陶瓷涂层制备；第一层MK树脂层制备及固化；第二层陶瓷涂层制备；第二层MK树脂层制备及固化等步骤。本发明成本低，制备过程比较简便，只需使用少量无水乙醇和MK树脂原材料，在等离子喷涂陶瓷涂层的内部和表面，利用可重复利用的多孔掩模版分别喷涂一层非连续MK树脂层，即可制备出具有纵向裂纹生长能力陶瓷涂层。可在保证陶瓷涂层结合强度不发生明显降低基础上，通过热循环过程中非连续MK树脂层的纵向微开裂可以消耗热循环能量，释放热循环内应力，降低部分陶瓷涂层/粘结层界面处的裂纹扩展驱动力，从而显著提高陶瓷涂层的热循环寿命。



1. 一种具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法, 其特征在于: 所述陶瓷涂层制备方法包括按顺序进行的下列步骤:

1) MK树脂溶液制备: 利用磁力搅拌器将作为溶剂的无水乙醇和作为溶质的MK树脂搅拌而制备成树脂溶液;

2) 金属粘结层制备: 利用等离子喷涂技术将CoCrAlY粉末喷涂在镍基合金基体的表面而制备成金属粘结层;

3) 第一层陶瓷涂层制备: 利用等离子喷涂技术将YSZ粉末喷涂在上述金属粘结层的表面而制备成第一层陶瓷涂层;

4) 第一层MK树脂层制备: 利用多孔掩模板和喷涂枪将步骤1) 制备的MK树脂溶液喷涂在第一层陶瓷涂层的表面而制备成具有纵向裂纹生长功能的第一层MK树脂层;

5) 第一层MK树脂层固化: 将带有步骤4) 制备的MK树脂层的镍基合金基体置于高温电炉中加热固化;

6) 第二层陶瓷涂层制备: 重复步骤3), 在第一层MK树脂层的表面制备成第二层陶瓷涂层;

7) 第二层MK树脂层制备: 重复步骤4), 在第二层陶瓷涂层的表面制备成第二层MK树脂层;

8) 第二层MK树脂层固化: 重复步骤5), 由此制成所述具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层。

2. 根据权利要求1所述的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法, 其特征在于: 在步骤1) 中, 所述无水乙醇和MK树脂的重量比为30 ~ 40:5 ~ 7; 磁力搅拌器的转速为700 ~ 800r/min, 搅拌时间为14 ~ 16h, 搅拌温度为室温。

3. 根据权利要求1所述的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法, 其特征在于: 在步骤2) 中, 所述等离子喷涂的电压为40 ~ 41V, 电流为780 ~ 800A, 送粉速率为30 ~ 35g/min, 喷涂距离为100 ~ 120mm, 金属粘结层的厚度为100 ~ 150 μ m。

4. 根据权利要求1所述的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法, 其特征在于: 在步骤3) 和步骤6) 中, 所述等离子喷涂的电压为40.5 ~ 41.5V, 电流为790 ~ 810A, 送粉速率为35 ~ 40g/min, 喷涂距离为100 ~ 120mm, 第一层陶瓷涂层的厚度为200 ~ 250 μ m。

5. 根据权利要求1所述的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法, 其特征在于: 在步骤4) 和步骤7) 中, 所述喷涂枪的压力为0.5 ~ 0.6MPa, 喷涂距离为150 ~ 200mm, 喷涂MK树脂溶液的用量为8 ~ 10ml/506mm²。

6. 根据权利要求1所述的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法, 其特征在于: 在步骤5) 和步骤8) 中, 所述高温电炉的加热固化温度为600 ~ 800 $^{\circ}$ C, 固化时间为25 ~ 35min。

具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷涂层结构设计与优化技术领域,特别涉及一种具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法。

背景技术

[0002] 目前,利用等离子喷涂(APS)技术制备的陶瓷涂层(热障涂层、高温封严涂层等)已广泛应用于航空发动机的热端部件。但是,由于恶劣的服役环境,陶瓷涂层易于发生剥落失效问题。导致APS常规陶瓷涂层易于剥落的力学诱因主要有两个,其中之一是热生长氧化物体积增长形成的生长应力。第二个诱因是由于高温合金基体、粘结层、陶瓷涂层及热生长氧化(TGO)层之间热膨胀系数失配引起的界面失配应力。因此,提高陶瓷涂层服役寿命的有效途径之一是控制裂纹生长的驱动力,即释放陶瓷涂层工作过程中不断增长的TGO层的生长应力和陶瓷涂层/TGO界面处的热失配应力。

[0003] 早期科研人员利用电子束物理气相沉积(EB-PVD)方法可以制备出“柱状”结构的陶瓷涂层,通过无数个“柱间”的微开裂作用可以有效释放内应力,所以EB-PVD方法制备的陶瓷涂层具有较好的性能,但是EB-PVD的成本昂贵,涂层沉积效率很低。后期相继研发的等离子增强化学气相沉积技术(PE-CVD)、激光化学气相沉积技术(L-CVD)、等离子物理气相沉积技术(PS-PVD)和低压等离子喷涂薄涂层技术(LPPS-TF)等均可制备出“柱状”或类似“柱状”结构的陶瓷涂层,在不同程度上提高了陶瓷涂层的寿命,但是,上述方法依然面临着原材料要求苛刻、沉积效率较低、设备昂贵或涂层成型过程复杂等难题。

[0004] 另一种释放陶瓷涂层内应力的途径是微裂纹技术,最初国内外学者利用悬浮液等离子喷涂技术(SPS)和溶液前驱体等离子喷涂技术(SPPS)均可制备出具有纵向裂纹的陶瓷涂层,这些纵向裂纹类似于EB-PVD涂层中柱状晶间隙,具有内应力释放功能,从而提高了陶瓷涂层的应变容限和寿命。但是,SPS和SPPS形成涂层过程复杂,且悬浮液或溶液前驱体中溶剂挥发会吸收大量热量,喷涂距离相比等离子喷涂技术大大减小,导致涂层制备工艺稳定性及可控性降低。2013年和2014年,Lisa Pin等和Lu Zhe等先后提出了利用溶胶-凝胶(Sol-Gel)+高温热处理产生网状裂纹和表面集中加热产生纵向裂纹的方法,不同程度地延长了陶瓷涂层的使用寿命。但是,利用Sol-Gel+高温处理产生的裂纹形态是不规则的,密度是不可控制的,有些开裂区域等离子喷涂涂层很难填充,使得这种结构的热障涂层寿命存在不稳定因素;利用表面集中加热产生纵向裂纹的方法,密度不高且分布不均匀,并且容易出现横向裂纹的连续生长,对涂层性能提高的效果有限。2018年,ZengJinyan等采用APS结合干冰爆破技术在陶瓷涂层中植入微裂纹,涂层中的垂直微裂纹不仅降低了热应力,而且提高了陶瓷涂层的应变容忍度,从而提高了陶瓷涂层的寿命。但是,该方法无法控制横向微裂纹的生成,容易发生由横向裂纹连续生长造成的层状剥落失效。

[0005] 以上研究均是采用某种技术或方法针对陶瓷涂层进行显微形态或显微结构的优化,通过释放工作过程中不断增长的TGO层生长应力和陶瓷面层/TGO层界面处的热失配应力,来提高陶瓷涂层的抗热循环开裂性能,然而上述方法依然面临着制备成本高、生产效率

低、技术难度大、效果较差等难题。

发明内容

[0006] 为了解决上述问题,本发明的目的在于提供一种具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法。

[0007] 为了达到上述目的,本发明提供的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法包括按顺序进行的下列步骤:

[0008] 1) MK树脂溶液制备:利用磁力搅拌器将作为溶剂的无水乙醇和作为溶质的MK树脂搅拌而制备成树脂溶液;

[0009] 2) 金属粘结层制备:利用等离子喷涂技术将CoCrAlY粉末喷涂在镍基合金基体的表面而制备成金属粘结层;

[0010] 3) 第一层陶瓷涂层制备:利用等离子喷涂技术将YSZ粉末(牌号AI-1075)喷涂在上述金属粘结层的表面而制备成第一层陶瓷涂层;

[0011] 4) 第一层MK树脂层制备:利用多孔掩模板和喷涂枪将步骤1)制备的MK树脂溶液喷涂在第一层陶瓷涂层的表面而制备成具有纵向裂纹生长功能的第一层MK树脂层;

[0012] 5) 第一层MK树脂层固化:将带有步骤4)制备的MK树脂层的镍基合金基体置于高温电炉中加热固化;

[0013] 6) 第二层陶瓷涂层制备:重复步骤3),在第一层MK树脂层的表面制备成第二层陶瓷涂层;

[0014] 7) 第二层MK树脂层制备:重复步骤4),在第二层陶瓷涂层的表面制备成第二层MK树脂层;

[0015] 8) 第二层MK树脂层固化:重复步骤5),由此制成所述具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层。

[0016] 在步骤1)中,所述无水乙醇和MK树脂的重量比为30~40:5~7;磁力搅拌器的转速为700~800r/min,搅拌时间为14~16h,搅拌温度为室温。

[0017] 在步骤2)中,所述等离子喷涂的电压为40~41V,电流为780~800A,送粉速率为30~35g/min,喷涂距离为100~120mm,金属粘结层的厚度为100~150 μ m。

[0018] 在步骤3)和步骤6)中,所述等离子喷涂的电压为40.5~41.5V,电流为790~810A,送粉速率为35~40g/min,喷涂距离为100~120mm,第一层陶瓷涂层的厚度为200~250 μ m。

[0019] 在步骤4)和步骤7)中,所述喷涂枪的压力为0.5~0.6MPa,喷涂距离为150~200mm,喷涂MK树脂溶液的用量为8~10ml/506mm²。

[0020] 在步骤5)和步骤8)中,所述高温电炉的加热固化温度为600~800 $^{\circ}$ C,固化时间为25~35min。

[0021] 本发明提供的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法具有如下优点:

[0022] (1) 成本低,制备过程比较简便,只需使用少量的无水乙醇和MK树脂原材料,在等离子喷涂陶瓷涂层的内部和表面,利用可重复利用的多孔掩模版分别喷涂一层非连续的MK树脂层,即可制备出具有纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层。

[0023] (2) 基于多孔掩模板制备的非连续的MK树脂可以防止横向裂纹的连续生长,在保证陶瓷涂层结合强度不发生明显降低基础上,通过热循环过程中非连续的MK树脂层的纵向

微开裂可以消耗热循环能量,释放热循环内应力,降低部分陶瓷涂层/粘结层界面处的裂纹扩展驱动力,从而显著提高该陶瓷涂层的热循环寿命。

附图说明

[0024] 图1为利用喷涂枪制备的非连续的MK树脂层显微形貌,其中(a)、(b)的放大倍数分别为200和20。

[0025] 图2为本发明提供的具有纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层热循环之前的截面形貌。

[0026] 图3为本发明提供的具有纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层50次热循环(一次热循环过程为1100℃保温15min,压缩空气冷却15min)后截面形貌。

[0027] 图4为本发明提供的具有纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层150次热循环(一次热循环过程为1100℃保温15min,压缩空气冷却15min)后截面形貌。

具体实施方式

[0028] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例是示例性的,旨在用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0029] 实施例1:

[0030] 本实施例提供的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法包括按顺序进行的下列步骤:

[0031] 1) MK树脂溶液制备:利用磁力搅拌器将作为溶剂的无水乙醇和作为溶质的MK树脂搅拌而制备成MK树脂溶液,无水乙醇和MK树脂的重量比为30:5,磁力搅拌器的转速为700r/min,搅拌时间为14h,搅拌温度为室温;

[0032] 2) 金属粘结层制备:利用等离子喷涂技术将CoCrAlY粉末(牌号为C0110)喷涂在镍基合金基体的表面而制备成金属粘结层,等离子喷涂的电压为40V,电流为780A,送粉速率为30g/min,喷涂距离为100mm,金属粘结层的厚度为100 μ m;

[0033] 3) 第一层陶瓷涂层制备:利用等离子喷涂技术将YSZ粉末(牌号为AI-1075)喷涂在上述金属粘结层的表面而制备成第一层陶瓷涂层,等离子喷涂的电压为40.5V,电流为790A,送粉速率为35g/min,喷涂距离为100mm,第一层陶瓷涂层的厚度为200 μ m;

[0034] 4) 第一层MK树脂层制备:利用多孔掩模板和喷涂枪将步骤1)制备的MK树脂溶液喷涂在第一层陶瓷涂层的表面而制备成具有纵向裂纹生长功能的第一层MK树脂层,喷涂枪的压力为0.5MPa,喷涂距离为150mm,喷涂MK树脂溶液的用量为8ml/506mm²;

[0035] 5) 第一层MK树脂层固化:将带有步骤4)制备的MK树脂层的镍基合金基体置于高温电炉中加热固化,固化温度为600℃,固化时间为25min;

[0036] 6) 第二层陶瓷涂层制备:重复步骤3),在第一层MK树脂的表面制备成第二层陶瓷涂层,等离子喷涂的电压为40.5V,电流为790A,送粉速率为35g/min,喷涂距离为100mm,第二层陶瓷涂层的厚度为200 μ m;

[0037] 7) 第二层MK树脂层制备:重复步骤4),在第二层陶瓷涂层的表面制备成第二层MK树脂层,喷涂枪的压力为0.5MPa,喷涂距离为150mm,喷涂MK树脂溶液的用量为8ml/506mm²;

[0038] 8) 第二层MK树脂层固化:重复步骤5),固化温度为600℃,固化时间为25min,由此制成所述具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层。

[0039] 实施例2:

[0040] 本实施例提供的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法包括按顺序进行的下列步骤:

[0041] 1) MK树脂溶液制备:利用磁力搅拌器将作为溶剂的无水乙醇和作为溶质的MK树脂搅拌而制备成MK树脂溶液,无水乙醇和MK树脂的重量比为35:6,磁力搅拌器的转速为750r/min,搅拌时间为15h,搅拌温度为室温;

[0042] 2) 金属粘结层制备:利用等离子喷涂技术将CoCrAlY粉末(牌号为C0110)喷涂在镍基合金基体的表面而制备成金属粘结层,等离子喷涂的电压为40.5V,电流为790A,送粉速率为32g/min,喷涂距离为110mm,金属粘结层的厚度为120 μm ;

[0043] 3) 第一层陶瓷涂层制备:利用等离子喷涂技术将YSZ粉末(牌号为AI-1075)喷涂在上述金属粘结层的表面而制备成第一层陶瓷涂层,等离子喷涂的电压为41V,电流为800A,送粉速率为37g/min,喷涂距离为110mm,第一层陶瓷涂层的厚度为220 μm ;

[0044] 4) 第一层MK树脂层制备:利用多孔掩模板和喷涂枪将步骤1)制备的MK树脂溶液喷涂在第一层陶瓷涂层的表面而制备成具有纵向裂纹生长功能的第一层MK树脂层,喷涂枪的压力为0.55MPa,喷涂距离为170mm,喷涂MK树脂溶液的用量为9ml/506mm²;

[0045] 5) 第一层MK树脂层固化:将带有步骤4)制备的第一层MK树脂层的镍基合金基体置于高温电炉中加热固化,固化温度为700 $^{\circ}\text{C}$,固化时间为30min;

[0046] 6) 第二层陶瓷涂层制备:重复步骤3),在第一层MK树脂层的表面制备成第二层陶瓷涂层,等离子喷涂的电压为41V,电流为800A,送粉速率为37g/min,喷涂距离为110mm,第二层陶瓷涂层的厚度为220 μm ;

[0047] 7) 第二层MK树脂层制备:重复步骤4),在第二层陶瓷涂层的表面而制备成第二层MK树脂层,喷涂枪的压力为0.55MPa,喷涂距离为170mm,喷涂MK树脂溶液的用量为9ml/506mm²;

[0048] 8) 第二层MK树脂层固化:重复步骤5),固化温度为700 $^{\circ}\text{C}$,固化时间为30min,由此制成所述具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层。

[0049] 实施例3:

[0050] 本实施例提供的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层制备方法包括按顺序进行的下列步骤:

[0051] 1) MK树脂溶液制备:利用磁力搅拌器将作为溶剂的无水乙醇和作为溶质的MK树脂搅拌而制备成MK树脂溶液,无水乙醇和MK树脂的重量比为40:7,磁力搅拌器的转速为800r/min,搅拌时间为16h,搅拌温度为室温;

[0052] 2) 金属粘结层制备:利用等离子喷涂技术将(CoCrAlY粉末,牌号C0110)喷涂在镍基合金基体的表面而制备成金属粘结层,等离子喷涂的电压为41V,电流为800A,送粉速率为35g/min,喷涂距离为120mm,金属粘结层的厚度为150 μm ;

[0053] 3) 第一层陶瓷涂层制备:利用等离子喷涂技术将YSZ粉末(牌号为AI-1075)喷涂在上述金属粘结层的表面而制备成第一层陶瓷涂层,等离子喷涂的电压为41.5V,电流为810A,送粉速率为40g/min,喷涂距离为120mm,第一层陶瓷涂层的厚度为250 μm ;

[0054] 4) 第一层MK树脂层制备:利用多孔掩模板和喷涂枪将步骤1)制备的MK树脂溶液喷涂在第一层陶瓷涂层的表面而制备成具有纵向裂纹生长功能的第一层MK树脂层,喷涂枪的

压力为0.6MPa,喷涂距离为200mm,喷涂MK树脂溶液的用量为10ml/506mm²;

[0055] 5) 第一层MK树脂层固化:将带有步骤4) 制备的第一层MK树脂层的镍基合金基体置于高温电炉中加热固化,固化温度为800℃,固化时间为35min;

[0056] 6) 第二层陶瓷涂层制备:重复步骤3),在第一层MK树脂层的表面制备成第二层陶瓷涂层,等离子喷涂的电压为41.5V,电流为810A,送粉速率为40g/min,喷涂距离为120mm,第二层陶瓷涂层的厚度为250μm;

[0057] 7) 第二层MK树脂层制备:重复步骤4),在第二层陶瓷涂层的表面制备成第二层MK树脂层,喷涂枪的压力为0.6MPa,喷涂距离为200mm,喷涂MK树脂溶液的用量为10ml/506mm²;

[0058] 8) 第二层MK树脂层固化:重复步骤5),固化温度为800℃,固化时间为35min,由此制成所述具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层。

[0059] 图1为利用喷涂枪制备的非连续的MK树脂层显微形貌,其中(a)、(b)的放大倍数分别为200和20。从图1中可以看出,基于圆孔形掩模板的遮蔽效应制备的MK树脂层在陶瓷涂层上呈现出非连续的排列。

[0060] 图2为本发明提供的具有纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层热循环之前的截面形貌。从图2中可以看出,添加两层非连续的MK树脂层后,新型陶瓷涂层的截面形貌中无明显界面,陶瓷涂层与非连续的MK树脂层之间结合良好,新型陶瓷涂层在热循环之前无开裂。

[0061] 图3和图4分别为本发明提供的具有纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层经过50次和150次热循环后截面形貌。从图3中可以看出,新型陶瓷涂层经过50次热循环之后,陶瓷涂层中出现了明显的纵向裂纹,几乎没有明显的横向裂纹,并且陶瓷涂层与金属粘结层之间结合依然良好。从图4中可以看出,随着热循环次数的不断增加,新型陶瓷涂层经过150次热循环之后,陶瓷涂层发生了明显的烧结现象,但是陶瓷涂层中依然以纵向裂纹为主,只有少量的横向裂纹,陶瓷涂层与金属粘结层界面处只是出现了轻微的开裂。

[0062] 本发明提供的具备纵向裂纹生长能力的陶瓷涂层具有较好的热循环寿命的原因,一方面是基于多孔掩模板制备的非连续的MK树脂可以防止横向裂纹的连续生长,从而保证新型陶瓷涂层结合强度不发生明显的降低;另一方面,通过热循环过程中非连续的MK树脂层的纵向微开裂可以消耗热循环能量,释放热循环内应力,降低部分陶瓷涂层/粘结层界面处的裂纹扩展驱动力,从而显著提高新型陶瓷涂层的热循环寿命。

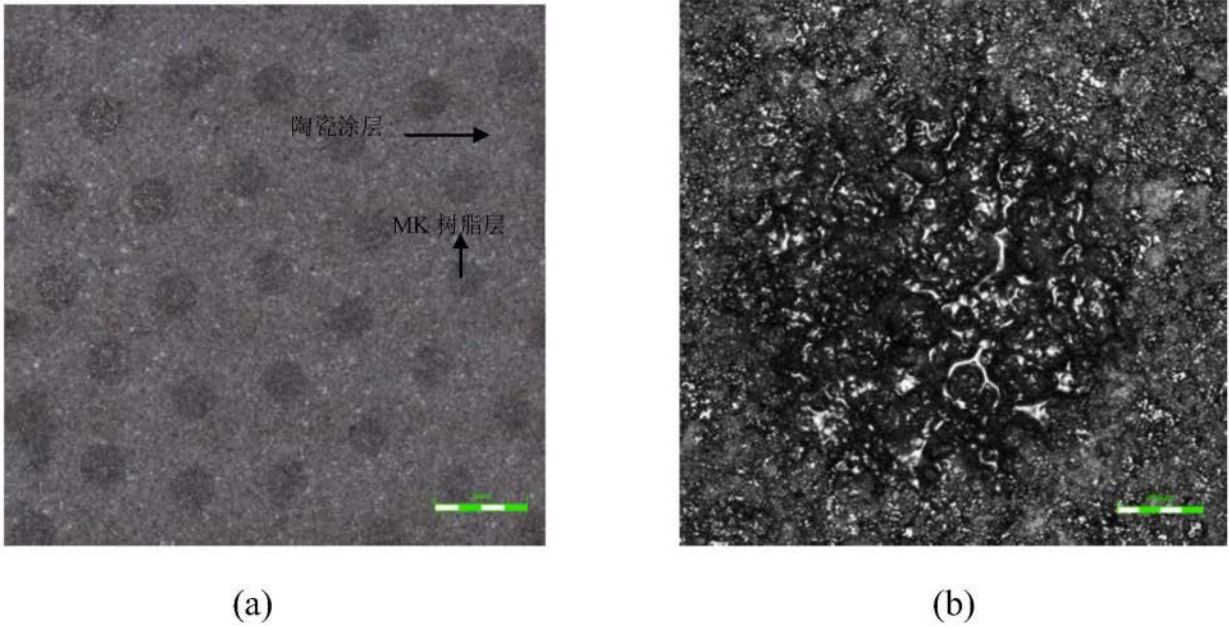


图1

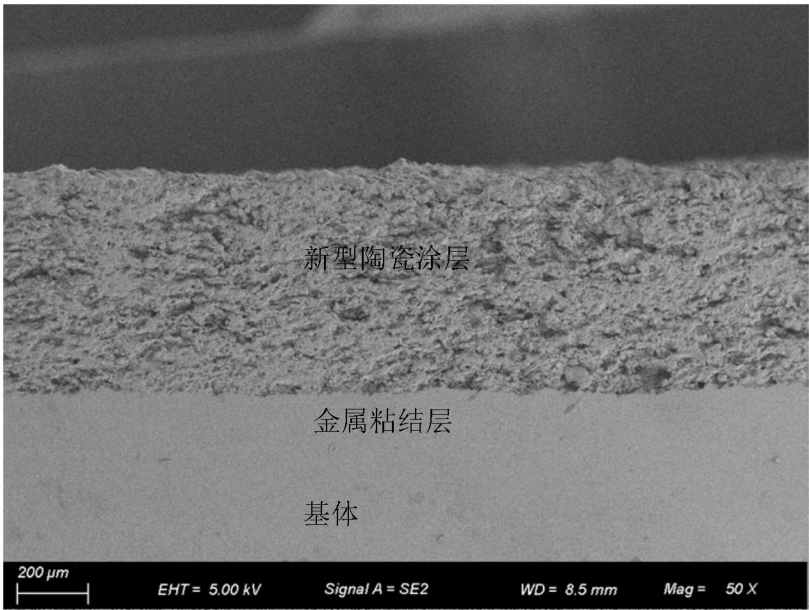


图2

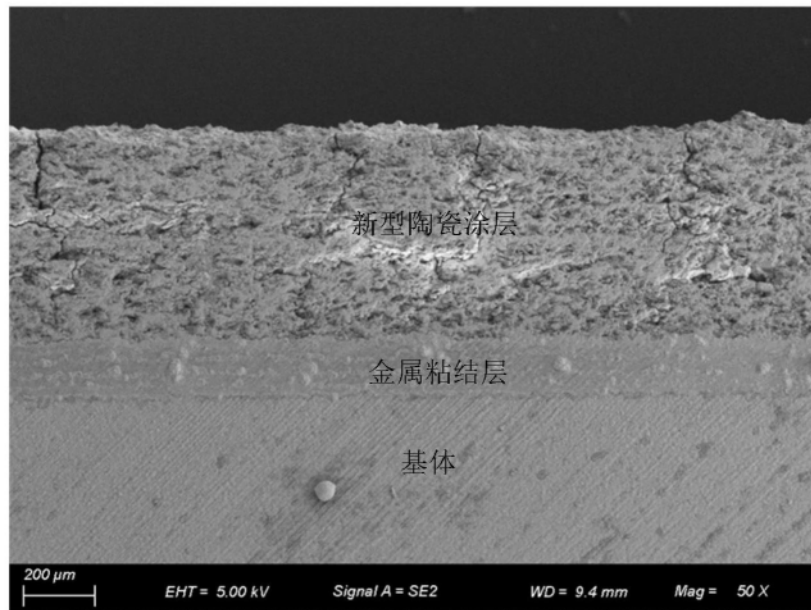


图3

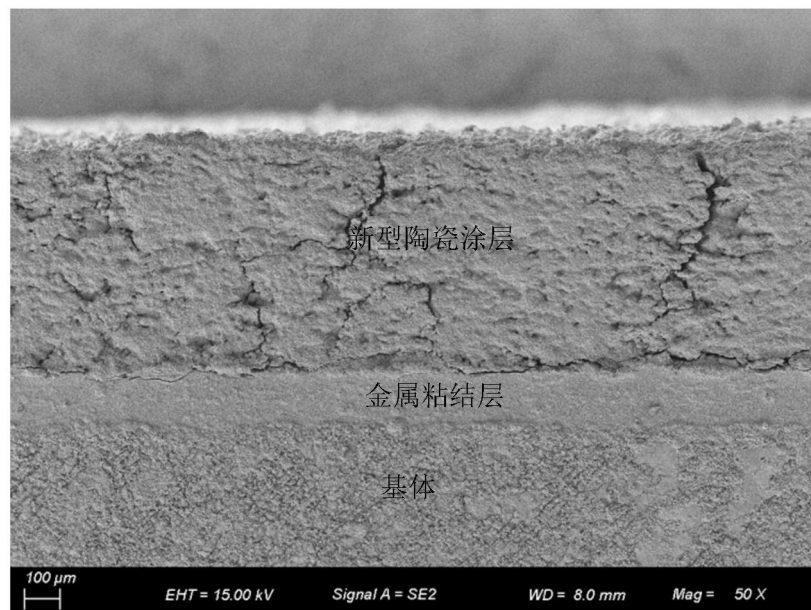


图4