



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114368969 A

(43) 申请公布日 2022.04.19

(21) 申请号 202210097787.2

(22) 申请日 2022.01.27

(71) 申请人 江苏航运职业技术学院

地址 226000 江苏省南通市经济技术开发区通盛大道185号

(72) 发明人 姜伯晨 王建涛 曹将栋 代云龙
洪晓辰 韩天天 张彤 李秋仪

(74) 专利代理机构 苏州三英知识产权代理有限公司 32412

代理人 朱如松

(51) Int. Cl.

C04B 35/50 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

G23C 24/00 (2006.01)

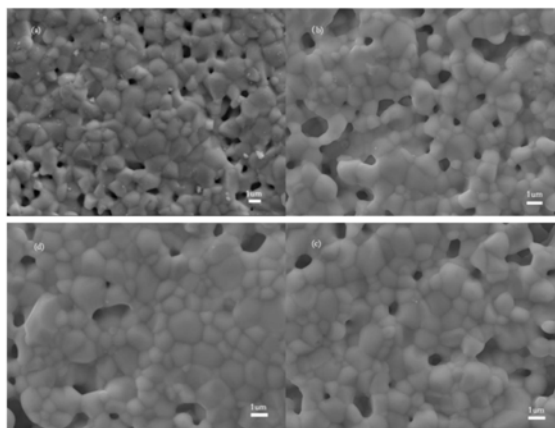
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

TiSi₂掺杂Gd₂Zr₂O₇陶瓷材料、制备方法及其热障涂层

(57) 摘要

本发明公开了一种TiSi₂掺杂Gd₂Zr₂O₇陶瓷材料、制备方法及其热障涂层,其设计思想是利用TiSi₂这种断裂韧性优良的材料对Gd₂Zr₂O₇热障涂层陶瓷材料进行掺杂,改变原内部晶体结构的有序度,以此来达到增韧效果,同时也可以改善热膨胀系数、热导率等相关热物理性能,从而解决原Gd₂Zr₂O₇材料存在的相关问题。本发明对比已有发明和技术具有以下显著优点:掺杂不同含量的TiSi₂后的Gd₂Zr₂O₇热障涂层陶瓷材料在1500℃下仍然能够保持良好的高温相稳定性和较好的抗烧结性,与传统的Gd₂Zr₂O₇热障涂层陶瓷层材料相比,本发明在高温下具有更高的热膨胀系数以及更低的热导率,同时具有更好的断裂韧性,适合作为耐高温的热障涂层陶瓷层材料。



1. 一种 TiSi_2 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料,其特征在于,所述掺杂物为 TiSi_2 。
2. 如权利要求1所述的陶瓷材料,其特征在于,所述掺杂物 TiSi_2 在陶瓷材料中为均匀分布。
3. 如权利要求1所述的陶瓷材料,其特征在于,所述 TiSi_2 在陶瓷材料中的用量为0.01wt%-7.5wt%。
4. 如权利要求1-3中任一所述陶瓷材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - (1) 将 Gd_2O_3 和 ZrO_2 进行预处理;
 - (2) 将预处理后的 Gd_2O_3 、 ZrO_2 与 TiSi_2 进行粉碎,得到混合粉末;
 - (3) 将混合粉末烘干、筛分,得到目数为200-600目的粉体;
 - (4) 将粉体高温处理,再冷却处理。
5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中 Gd_2O_3 和 ZrO_2 的摩尔比为1:2。
6. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中的预处理方式为将 Gd_2O_3 和 ZrO_2 加热至 400°C - 600°C ,并保温干燥3-8h。
7. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中的粉碎方式为湿法高能球磨法,且球磨的时间为8h-12h。
8. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(3)中的烘干温度为 90°C - 150°C ,并保温烘干8h-12h。
9. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于:步骤(4)中高温处理条件不低于 1500°C 。
10. 一种热障涂层,其特征在于,包括如权利要求1-3任一所述的 TiSi_2 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的陶瓷材料。

TiSi₂掺杂Gd₂Zr₂O₇陶瓷材料、制备方法及其热障涂层

技术领域

[0001] 本发明是关于高温隔热防护材料,特别是关于一种TiSi₂掺杂Gd₂Zr₂O₇陶瓷材料、制备方法及其热障涂层。

背景技术

[0002] 当今,航空航天发动机、燃气轮机的发展趋势主要是增加发动机的流量比、推重比、提高发动机部件在严酷环境下的热效率、降低燃料消耗以及提升热端部件的工作寿命等。为了达到提高效率、节约能源的要求,对于发动机的热端部件,特别是燃烧室的工作温度不断在提高,其工作温度几乎是以每年15℃的速率快速上升,燃气压力比提高了近3倍,燃气温度已超过1650℃,而现有的高温合金材料和冷却技术并不能满足当前的状况要求,在这种情况下,具有隔热、耐腐蚀和抗高温氧化等性能的热障涂层技术逐渐发展成为解决发动机热端部件高温使用难题的有效途径之一,并且逐步成为研究的热点。

[0003] 典型的热障涂层的结构分为三部分:基体、粘结层、陶瓷层,陶瓷层起着隔热的作用,粘结层起到抗氧化腐蚀、增强陶瓷层和基体的结合力以及缓和热失配的作用,粘结层的成分主要是MCrAlY,陶瓷层主要有以下几种体系:1、部分稳定的氧化锆体系:就是在ZrO₂中加入Y²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Ce⁴⁺等离子半径与Zr⁴⁺离子半径相差小于12%的阳离子(通常以相应的氧化物形式加入)以一种或者多种共渗的方式进行ZrO₂稳定。2、稀土焦绿石或萤石结构化合物体系:这是一大类具有相似结构的化合物,其化学通式可写作A₂B₂O₇,其中A为稀土元素,B为某种四价元素。从晶体学角度,焦绿石结构亦可看作是一种存在“有序缺陷”的萤石结构。它具有比YSZ陶瓷更低的杨氏模量、更低的热导率和更好的高温相稳定性,因此可以在更高的温度进行使用,符合高温材料的发展趋势。3、其他结构化合物体系:稀土磷酸盐体系、磁铅石结构化合物、石榴石结构化合物以及钙钛矿结构锆酸盐等。

[0004] 如今陶瓷层的研究重点在于稀土焦绿石或萤石结构的A₂B₂O₇化合物体系,该结构主要有Gd₂Zr₂O₇、Sm₂Zr₂O₇、La₂Zr₂O₇等,如文献发表在《Surface&Coatings Technology》上的《Microstructure and lifetime of EB-PVD TBCs with Hf-doped bond coat and Gd-zirconate ceramic top coat on CMSX-4 substrates》。不过该体系仍然存在几个缺陷,较低的热膨胀系数和较差的断裂韧性以及与TGO层材料Al₂O₃的化学稳定性差,此外其抗热震性能比较差。

[0005] 公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种TiSi₂掺杂Gd₂Zr₂O₇热障涂层陶瓷材料及其制备方法,该陶瓷材料能够提升Gd₂Zr₂O₇韧性、热胀系数以及具有更低的热导率。

[0007] 为实现上述目的,本发明的实施例提供了TiSi₂掺杂Gd₂Zr₂O₇热障涂层陶瓷材料,所述掺杂物为TiSi₂。

- [0008] 在本发明的一个或多个实施方式中,所述掺杂物 TiSi_2 在陶瓷材料中为均匀分布。
- [0009] 在本发明的一个或多个实施方式中,所述 TiSi_2 在陶瓷材料中的用量为0.01wt%-7.5wt%。
- [0010] 所述 TiSi_2 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层的制备方法,其包括如下步骤:
- [0011] (1) 将 Gd_2O_3 和 ZrO_2 进行预处理;
- [0012] (2) 将预处理后的 Gd_2O_3 、 ZrO_2 与 TiSi_2 进行粉碎,得到混合粉末;
- [0013] (3) 将混合粉末烘干、筛分,得到目数为200-600目的粉体;
- [0014] (4) 将粉体高温处理,再冷却处理。
- [0015] 在本发明的一个或多个实施方式中,步骤(1)中 Gd_2O_3 和 ZrO_2 的摩尔比为1:2。
- [0016] 在本发明的一个或多个实施方式中,步骤(1)中的预处理方式为将 Gd_2O_3 和 ZrO_2 加热至 400°C - 600°C ,并保温干燥3-8h。
- [0017] 在本发明的一个或多个实施方式中,步骤(2)中的粉碎方式为湿法高能球磨法,且球磨的时间为8h-12h。
- [0018] 在本发明的一个或多个实施方式中,步骤(3)中的烘干温度为 90°C - 150°C ,并保温烘干8h-12h。
- [0019] 在本发明的一个或多个实施方式中,步骤(4)中高温处理条件不低于 1500°C 。
- [0020] 在本发明的一个或多个实施方式中,还提供了一种热障涂层,包括如上述所述的 TiSi_2 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料。
- [0021] 与现有技术相比,根据本发明实施方式的 TiSi_2 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料具有如下优点:
- [0022] 掺杂不同含量的 TiSi_2 后的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料在 1500°C 下仍然能够保持良好的高温相稳定性和较好的抗烧结性,与传统的YSZ陶瓷层材料相比,本发明在高温下具有更高的热膨胀系数以及更低的热导率,同时具有更好的断裂韧性。在室温- 1000°C 之间,其热导率在 $0.9\text{-}1.6\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 之间,在 1000°C ,其热膨胀系数可以达到 $11\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 以上,其室温断裂韧性最高可以达 $1.83\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,此外其具有良好的高温相稳定性以及很好的高温抗烧结性,适合作为耐高温的热障涂层。

附图说明

- [0023] 图1是根据本发明一实施方式的掺杂不同含量的 TiSi_2 (TiSi_2 含量分别为2.5wt%、5wt%、7.5wt%)的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的成型结构形貌;
- [0024] 图2是根据本发明一实施方式的掺杂不同含量的 TiSi_2 (TiSi_2 含量分别为2.5wt%、5wt%、7.5wt%)的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的 1000°C 的热导率;
- [0025] 图3是根据本发明一实施方式的掺杂不同含量的 TiSi_2 (TiSi_2 含量分别为2.5wt%、5wt%、7.5wt%)的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的断裂韧性;
- [0026] 图4是根据本发明一实施方式的掺杂不同含量的 TiSi_2 (TiSi_2 含量分别为2.5wt%、5wt%、7.5wt%)的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的硬度;
- [0027] 图5是根据本发明一实施方式的掺杂不同含量的 TiSi_2 (TiSi_2 含量分别为2.5wt%、5wt%、7.5wt%)的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的热膨胀速率。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图,对本发明的具体实施方式进行详细描述,但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

[0029] 除非另有其它明确表示,否则在整个说明书和权利要求书中,术语“包括”或其变换如“包含”或“包括有”等等将被理解为包括所陈述的元件或组成部分,而并未排除其它元件或其它组成部分。

[0030] 对比例

[0031] 未掺杂 TiSi_2 的 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料的制备方法如下:

[0032] (1) 将0.5mol的 Gd_2O_3 和1mol的 ZrO_2 加热至500℃,保温5h做干燥处理;

[0033] (2) 用湿法高能球磨法混合干燥处理过后的0.5mol Gd_2O_3 和1mol ZrO_2 ,球磨10h;

[0034] (3) 取出混合的粉末在120℃干燥箱中保温10h烘干,过300目标标准分样筛;

[0035] (4) 将筛分获得的粉末放入坩埚中,并置于高温炉内,在1600℃条件下保温12h,然后随炉冷却,即可制得上述热障涂层陶瓷材料。

[0036] 将上述制得的陶瓷材料放入模具中,将模具放入压力机在压强250MPa下压制成压片,便于后续测试使用。

[0037] $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的1000摄氏度热导率为 $1.44176\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,其断裂韧性为 $1.22968\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,其硬度为6.863GPa,其热膨胀系数可达到 $10.743\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。

[0038] 实施例1

[0039] 一种 TiSi_2 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料。

[0040] TiSi_2 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料的制备方法(TiSi_2 的含量为2.5wt%)如下:

[0041] (1) 将1mol的 Gd_2O_3 和2mol的 ZrO_2 加热至500℃,保温5h做干燥处理;

[0042] (2) 用湿法高能球磨法混合干燥处理过后的1mol Gd_2O_3 、2mol ZrO_2 、0.16mol的 TiSi_2 ,球磨10h;

[0043] (3) 取出混合的粉末在120℃干燥箱中保温10h烘干,过300目标标准分样筛;

[0044] (4) 将筛分获得的粉末放入坩埚中,并置于高温炉内,在1600℃条件下保温12h,然后随炉冷却,即可制得上述热障涂层陶瓷材料。

[0045] 将上述制得的陶瓷材料放入模具中,将模具放入压力机在压强250MPa下压制成压片,便于后续测试使用。

[0046] 该种组分掺杂过后的1000摄氏度热导率可低至 $1.01423\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,其断裂韧性可高达 $1.59242\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,其硬度降低至5.615GPa,其热膨胀系数可达到 $11.4416\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。

[0047] 实施例2

[0048] 一种 TiSi_2 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷材料。

[0049] TiSi_2 掺杂 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 热障涂层陶瓷材料的制备方法(TiSi_2 的含量为5wt%):

[0050] (1) 将1mol的 Gd_2O_3 和2mol的 ZrO_2 加热至500℃,保温5h做干燥处理;

[0051] (2) 用湿法高能球磨法混合干燥处理过后的1mol Gd_2O_3 、2mol ZrO_2 、0.31mol的 TiSi_2 ,球磨10h;

[0052] (3) 取出混合的粉末在120℃干燥箱中保温10h烘干,过300目标标准分样筛;

[0053] (4) 将筛分获得的粉末放入坩埚中,并置于高温炉内,在1600℃条件下保温12h,然后随炉冷却,即可制得上述热障涂层陶瓷材料。

[0054] 将上述制得的陶瓷材料放入模具中,将模具放入压力机在压强250MPa下压制成压片,便于后续测试使用。

[0055] 该种组分掺杂过后的1000摄氏度热导率可低至 $1.06667\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,其断裂韧性可高达 $1.82191\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,其硬度降低至5.233GPa,其热膨胀系数可达到 $11.1024\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。

[0056] 实施例3

[0057] 一种TiSi₂掺杂Gd₂Zr₂O₇热障涂层陶瓷材料。

[0058] TiSi₂掺杂Gd₂Zr₂O₇陶瓷材料的制备方法(TiSi₂的含量为7.5wt%)如下:

[0059] (1) 将1mol的Gd₂O₃和2mol的ZrO₂加热至500℃,保温5h做干燥处理;

[0060] (2) 用湿法高能球磨法混合干燥处理过后的1molGd₂O₃、2molZrO₂、0.47mol的TiSi₂,球磨10h;

[0061] (3) 取出混合的粉末在120℃干燥箱中保温10h烘干,过300目标标准分样筛;

[0062] (4) 将筛分获得的粉末放入坩埚中,并置于高温炉内,在1600℃条件下保温12h,然后随炉冷却,即可制得上述陶瓷材料。

[0063] 将上述制得的陶瓷材料放入模具中,将模具放入压力机在压强250MPa下压制成压片,便于后续测试使用。

[0064] 该种组分掺杂过后的1000摄氏度热导率可低至 $1.20156\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,其断裂韧性可高达 $1.85858\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,其硬度降低至4.212GPa,其热膨胀系数可达到 $11.3509\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 。

[0065] 前述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想将本发明限定为所公开的精确形式,并且很显然,根据上述教导,可以进行很多改变和变化。对示例性实施例进行选择描述的目的旨在解释本发明的特定原理及其实际应用,从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。

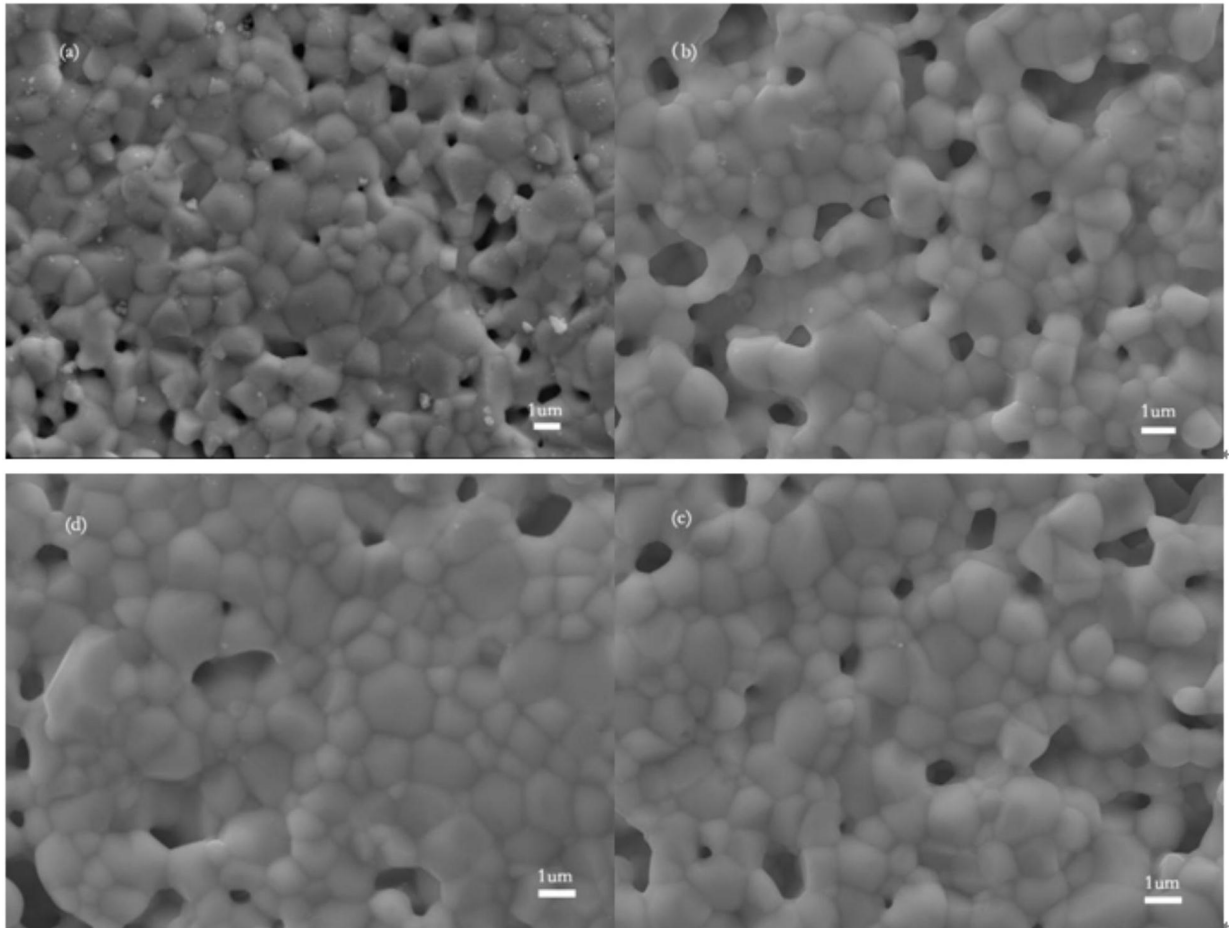


图1

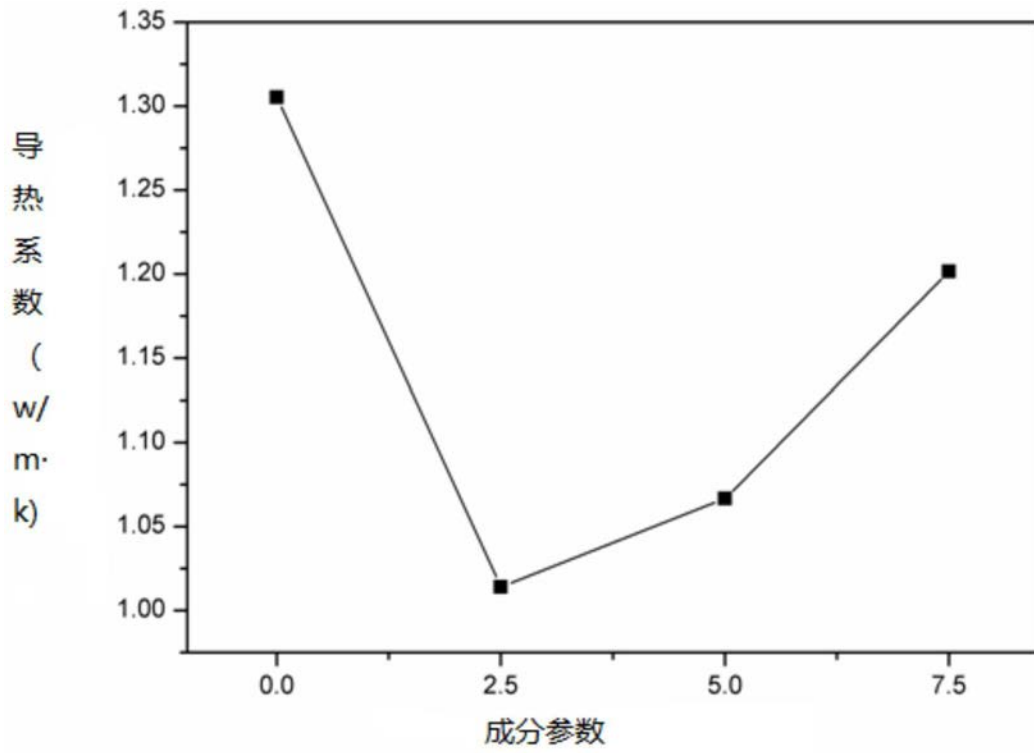


图2

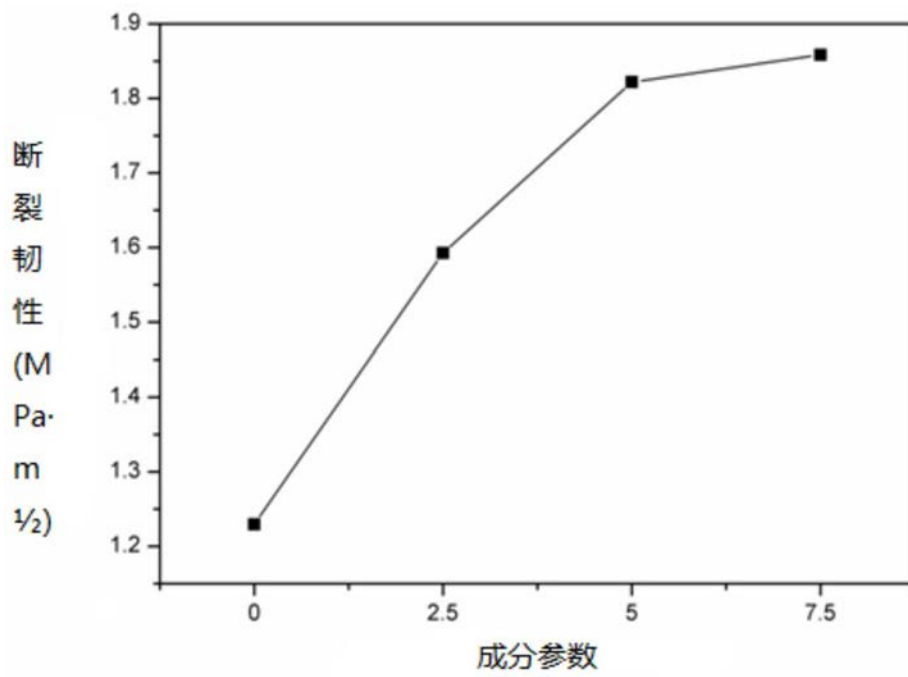


图3

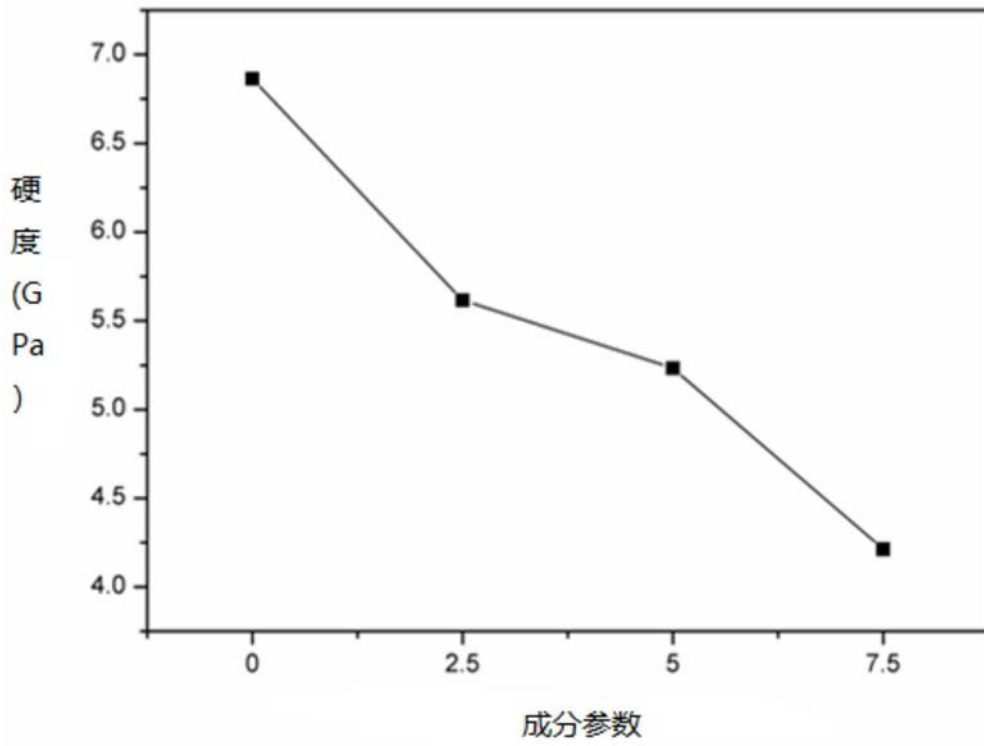


图4

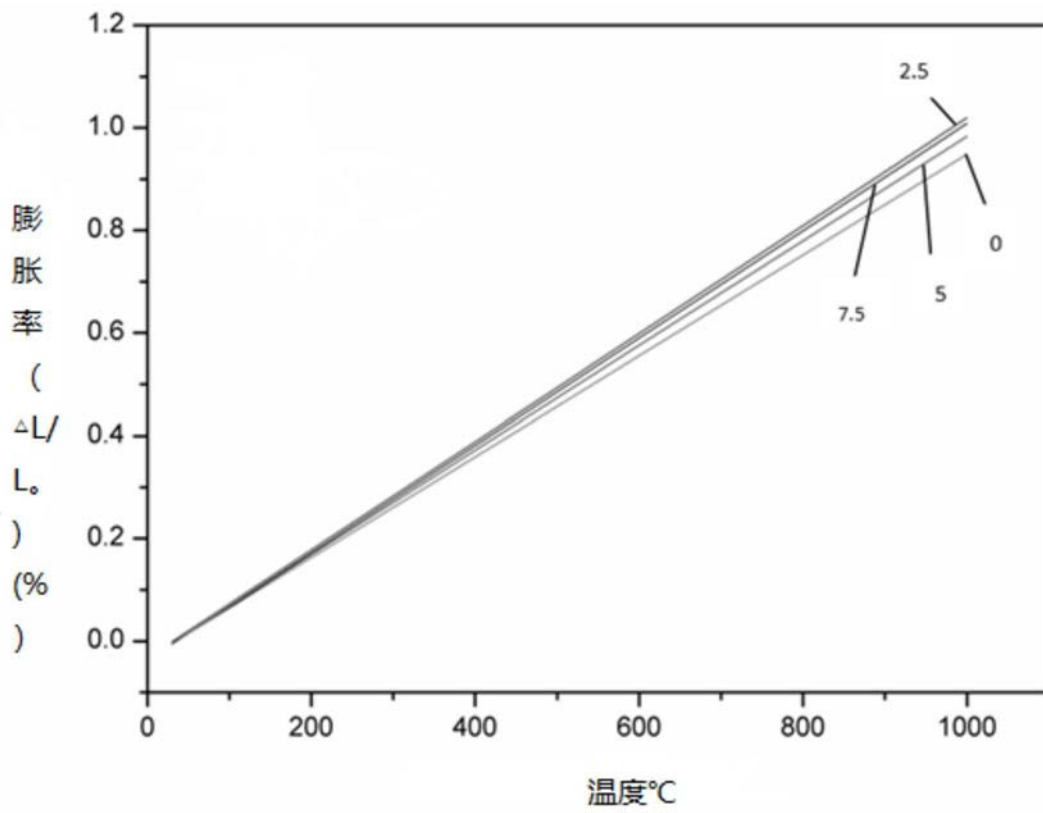


图5