

稀土氧化物陶瓷材料在热障涂层上的应用现状

刘保福¹, 詹肇麟¹, 翟志清²

(1. 昆明理工大学机电工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 中国石油化工股份有限公司洛阳分公司, 河南 洛阳 471012)

[摘要] 航空发动机技术的发展, 要求热障涂层用陶瓷材料应具有更低的热导率和更高的相稳定性能。由于稀土氧化物陶瓷材料在热障涂层上的广泛应用, 综述了稀土氧化物涂层、镧铝氧化物及稀土氧化物(一元、二元、多元)稳定 ZrO_2 等热障涂层材料的研究现状。结果指出进一步的研究应集中于3个方面: 1) 采用合适的方法提高稀土氧化物的高温相稳定性; 2) 改进镧铝氧化物的热物理性能; 3) 采用合适的氧化物对 ZrO_2 基热障涂层材料进行掺杂, 以进一步改善其热物理性能等。

[关键词] 氧化物; 热障涂层; 热物理性能; 掺杂; 陶瓷

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0061-04

Application Status of Rare Earth Oxides Ceramic Materials on Thermal Barrier Coatings

LIU Bao-fu¹, ZHAN Zhao-lin¹, ZHAI Zhi-qing²

(1. Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. SINOPEC Luoyang Company, Luoyang 471012, China)

[Abstract] With the development of aero turbine engines technology, it requires that ceramics for thermal barrier coatings have lower thermal conductivity and higher phase stability. Because of the extending use of oxides ceramic materials on thermal barrier coatings, the research status of oxides ceramics materials such as rare-earth oxides coatings, lanthanum-aluminum oxides and ZrO_2 doped with oxides (one type, two types and multitype) were summarized. It is pointed that future research should aim at the following aspects which include enhancing the phase stability at high temperature of rare earth oxides by appropriate methods, improving thermo-physical properties of lanthanum-aluminum oxides and doping the ZrO_2 -based ceramic materials for thermal barrier coatings with appropriate oxides in order to improve the thermo-physical properties.

[Key words] Oxides; Thermal barrier coatings; Thermo-physical properties; Doping; Ceramic

0 引言

热障涂层由于其优异的隔热性能而广泛用于保护航空发动机高温部件, 至今已有 20 多年的历史^[1]。选择的热障涂层陶瓷材料应具备以下基本功能^[2]: 1) 熔点高; 2) 在室温与工作温度之间的温度范围内没有相变; 3) 热导率低; 4) 化学稳定性高; 5) 热膨胀系数与金属基体接近; 6) 与金属基体具有良好的结合力; 7) 烧结收缩率低, 其中以热膨胀系数、热导率和高温稳定性最为重要。

近年来, 随着航空发动机向高推重比、高流量比、高涡轮进口温度的方向发展, 发动机高温部件必须承受更高的温度, 从而对热障涂层陶瓷材料提出了新的要求^[3]。传统的 YSZ 陶瓷已很难满足发展要求, 必须寻求新的陶瓷材料。稀土氧化物由于其优良的热物理性能, 在热障涂层用材料中占有重要的地位。

在这种背景下, 本文综述了氧化物热障陶瓷材料的应用现状, 并指出了其未来的发展方向。

1 稀土氧化物涂层

由于稀土元素一般具有较高的熔点, 早在 1991 年就有学者研究用稀土氧化物的混合物来制备热障涂层, 稀土氧化物涂层的主要相组成一般是 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 和 Nb_2O_5 。与 ZrO_2 相比, 稀土氧化物涂层具有较低的热扩散系数和较高的热膨胀系数, 因此有潜力用作热障涂层材料, 但缺乏该类材料用于热障涂层的可行性的进一步报道^[2]。在 1000℃ 以上, CeO_2 的热导率低于 YSZ 的热导率, 并且 CeO_2 的热膨胀系数明显高于 YSZ 并且接近镍基高温合金, 而且 CeO_2 具有比 YSZ 优良的抗化学腐蚀能力, J Wilden 等研究表明, 在 YSZ 陶瓷涂层上喷涂一层 CeO_2 可以提高整个涂层系统的耐热温度, 改善长期使用过程中的热稳定性和化学相容性^[4]。J Singh 等人研究表明, HfO_2 -27% Y_2O_3 热障涂层的热导率只有 $1.1 W/(m \cdot K)$, 比 8YSZ 具有更低的传导增加率和更好的抗烧结性能^[5], 7.5% Y_2O_3 - HfO_2

[收稿日期] 2006-11-09

[作者简介] 刘保福(1977-), 男, 河南睢县人, 硕士, 主要从事热喷涂技术的研究。

(7.5YSH)热疲劳温度至少比8YSZ涂层提高100℃^[6]。但大多数的稀土氧化物在高温下呈现多相性,并且相的不稳定性在一定程度上也影响它们的热冲击性能,这限制了其在热障涂层上的应用。

2 镧-铝氧化物

由 La_2O_3 、 Al_2O_3 和 MgO 构成的镧铝氧化物($\text{MMeAl}_{11}\text{O}_{19}$, M为La、Nd, Me为碱土元素)是近几年才发展起来的一种铝基涂层陶瓷^[7-19]。 $\text{MMeAl}_{11}\text{O}_{19}$ 是具有磁铁铅矿晶体结构的化合物,以 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{12}$ (LHA)陶瓷材料为例,在该结构中,四个尖晶石挨着一个 LaO_3 层, LaO_3 层具有一个晶体学镜面, La^{3+} 位于由 O^{2-} 构成的密排最紧密堆结构的氧位置上,由于垂直于晶轴c方向的离子扩散被抑制,因此其高温下因烧结而引起的体积收缩要比YSZ小得多,此外,由于其良好的热稳定性及电绝缘性能,LHA完全可在1300℃以上的高温环境下服役^[10]。德国科学家R Gadow等报道了LHA用于热障涂层而进行的优化的加工处理和生产的详细步骤,并采用大气等离子喷涂技术成功制备了LHA涂层,涂层内部任意排列的LHA板条以及材料本身所具有的绝缘性能,使得LHA涂层具有良好的隔热性能^[10]。 $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{12}$ 陶瓷具有和YSZ相似的热物理性能,但它的热化学稳定性和结构稳定性比YSZ要好,且热导率比YSZ低,在1573K时的时效行为明显低于YSZ涂层。因此, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{12}$ 完全有潜力替代YSZ成为新型热障涂层的候选材料。

3 稀土氧化物用作 ZrO_2 陶瓷的稳定剂

3.1 一元稀土氧化物稳定 ZrO_2

ZrO_2 系列陶瓷材料是应用最广的热障涂层陶瓷材料,它所用的稀土氧化物稳定剂根据阳离子化合价可分为三价、四价、五价稳定剂,现分别叙述如下。

3.1.1 三价稳定剂

目前已报道的三价稳定剂主要有 Ce_2O_3 ^[11]、 Dy_2O_3 ^[12]、 Nd_2O_3 ^[12]、 Gd_2O_3 ^[13-15]、 Er_2O_3 ^[15]、 Sm_2O_3 ^[16]、 Yb_2O_3 ^[17]、 Y_2O_3 ^[18]等,不同的稳定剂具有不同程度的相稳定作用,各自的稳定化机理也不同,稳定化程度的不同主要与阳离子在高温下运动的难易程度有关。如: Dy_2O_3 稳定的 ZrO_2 涂层,在加热和冷却过程中易发生四方相向立方相的转变和四方相向单斜相的转变,在 Dy_2O_3 含量较高的等离子喷涂 ZrO_2 涂层中,1400℃退火10h也会有大量的立方相转变为四方相,这主要是由 Dy^{3+} 在高温下的迁移造成的。相比之下, Sm^{3+} 和 Er^{3+} 要稳定得多^[19],高温下涂层中的 Ce^{3+} 容易在粘结层附近富集,增加了粘结层与氧的接触,其迁移同样也有增强的趋势^[11,19],在一个很宽的 ZrO_2 - $\text{GdO}_{1.5}$ 含量范围内其热导率大小变化很小,高温下的变化更小。文献[20]总结了各种氧化物稳定剂的稳定化作用,指出随着 M^{3+} 阳离子半径从 Sc^{3+} 增大到 Y^{3+} ,稳定作用呈增大趋势,但随着阳离子半径从 Y^{3+} 到 La^{3+} 的进一步增大,稳定化作用呈下降趋势, La^{3+} 的稳定化作用比 Sc^{3+} 还要低。部分三价稀土氧化物稳定的 ZrO_2 涂层具有更高的热疲劳寿命,如质量分数为8.0%

的 Yb_2O_3 稳定的 ZrO_2 ,在同等条件下其涂层的寿命比6.1%的 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 提高了近30%^[17]。但目前在实际应用中,以 Y_2O_3 作稳定剂的 ZrO_2 是应用最广的热障涂层陶瓷材料,在热障涂层系统发展过程中,现役的两代热障涂层(大气等离子喷涂APS的M-Cr-Al-Y/7%YSZ体系和低压等离子喷涂LPPS的M-Cr-Al-Y/7%YSZ)都是以这一材料体系为基础的^[21-22]。

Y_2O_3 稳定剂的含量对 ZrO_2 的热物理性能影响很大,从而使得热障涂层具有不同的抗热震性能。表1给出了 Y_2O_3 含量(质量分数)不同的YSZ的热物理性能^[2],从表中可知(6~8)YSZ具有合适的热导率和热膨胀系数,成为目前广泛研究和应用的热障涂层材料,并且YSZ涂层表现出比 CaO 、 MgO 稳定 ZrO_2 涂层更优异的抗 Na_2SO_4 和 V_2O_5 腐蚀的能力^[23]。但在温度高于1200℃的环境下长期循环使用,四方相 ZrO_2 将转化为四方相和立方相的混合体,新产生的四方相在冷却时会转变为单斜相,并伴有4%左右的体积改变,容易在涂层中产生裂纹并使其杨氏模量等力学性能降低;同时,高温下涂层易烧结,体积的收缩降低了涂层的应变容限;此外,高温时涂层中大量的氧空位会加速氧的传输而造成粘结层的快速氧化。为适应热障涂层在高温下的应用,必须对现役材料进行改进或寻求具有更低热导率的涂层材料以提高涂层的隔热性能。

表1 不同含量 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 的热物理性能

Table 1 Thermo-physical properties of ZrO_2 stabilized with different content of Y_2O_3

性能参数	ZrO_2	3YSZ	(6~8)YSZ	18YSZ
熔点 T_m/K	2973	2973	—	—
热导率 λ $/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	2.17	2.12	1.75	2.10
热膨胀系数 α $/(\times 10^{-6} K^{-1})$	15.3	11.5	10.7	10.53

3.1.2 四价稳定剂

与三价稳定剂相比,四价稳定剂的报道相对较少。目前报道的主要有 CeO_2 ^[11,19]、 HfO_2 ^[20],其中 HfO_2 具有最高的熔点和最低的热导率^[21]。 HfO_2 与 ZrO_2 具有相似的晶体结构和相转变行为,但其热导率低于 ZrO_2 ,因此 HfO_2 稳定的 ZrO_2 涂层的热导率比YSZ低,但在高温下长期循环使用时会出现与YSZ相似相变问题,从而限制了其在高温下的应用^[20]。如抗热腐蚀性能较好的 ZrO_2 -25% CeO_2 系热障涂层,发现在1500℃经过100h后陶瓷仍然保持了正方相,在1600℃经过100h后仅有13%的单斜相生成,这表明 CeO_2 稳定的 ZrO_2 涂层具有良好的抗热循环性能^[18]。但是,喷涂过程中 Ce^{4+} 容易变成 Ce^{3+} ,从而在涂层中形成亚稳相,高温下涂层粘结层的氧化会带走陶瓷层的部分氧元素,在陶瓷层与粘结层界面处形成 CeO_2 的富集区,而且当涂层在密闭环境下运转时, CeO_2 部分稳定的 ZrO_2 容易分解成 $\text{Zr}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{O}_2$ 和 $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ 而影响涂层的性能^[24-25]。

3.1.3 五价稳定剂

无论是哪种价态的稳定剂,其对材料热导率影响的本质主要是通过点缺陷影响声子散射从而降低材料热导率,只是不同的稳定剂所产生的点缺陷类型可能不同,从而在降低热导率方面发挥主要作用的点缺陷的类型也有不同。如二价稳定剂掺杂的 ZrO_2 ,氧空位对声子的散射占主要地位,取代原子对声子的

散射则相对较弱,而三价稳定剂与此相反。点缺陷对声子散射的有效性主要取决于掺杂原子与基质原子的质量和离子半径两方面的差异,以及原子耦合的变化(原子耦合影响材料弹性常数)。原子质量和离子半径差别较大有利于增强声子的散射从而降低材料热导率。以此理论为基础,文献[21]研究了 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 掺杂对材料热导率的影响,其中 Ta^{5+} 的原子量(180.9)约为 Zr^{4+} (91.2)的两倍, Nb^{5+} 的原子量(92.9)与 Zr^{4+} 基本相等,二者的离子半径(0.068nm)小于 Zr^{4+} (0.079nm)。其研究结果表明: Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 对热导率的影响与 Y^{3+} 基本相当,这说明仅靠原子之间的质量差造成的声子散射来预测掺杂 ZrO_2 陶瓷材料的热导率并不充分。

3.2 二元稀土氧化物稳定 ZrO_2

由于YSZ良好的热物理性能,最初的二元稳定多是在YSZ的基础上加入其它氧化物稳定剂。而在众多的氧化物中, CeO_2 由于在 ZrO_2 中具有较宽的固溶含量范围(5%~85% CeO_2),并且与YSZ涂层相比, CeO_2 - ZrO_2 涂层具有较低的热导率、较高的韧性和热冲击强度^[7-8],所以最初二元稳定 ZrO_2 是在YSZ的基础上加入 CeO_2 ^[26]。Hanshin Choi等对等离子喷涂 CeO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 (CYSZ)热障涂层研究表明,由于等离子喷涂过程中由 Ce^{4+} 转化的 Ce^{3+} 会重新被氧化为 Ce^{4+} ,减少了涂层中的氧空位,从而降低了立方相向单斜相转化的驱动力,使得CYSZ涂层具有比YSZ涂层更好的相稳定性、更低的热导率及热疲劳寿命^[26]。除 CeO_2 以外,YSZ中加入的氧化物还有 Sc_2O_3 ^[27]、 La_2O_3 、 Al_2O_3 、 Er_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 等^[28]。不同的氧化物稳定机理及稳定作用也不尽相同,如YSZ中加入 Sc_2O_3 ,因有效稳定四方相而使 Sc_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 涂层具有比YSZ涂层更好的高温相稳定性和抗钒酸盐、硫酸盐热腐蚀性能^[27]。Mineaki Matsumoto等就几种不同添加剂对YSZ涂层性能影响的研究表明, Al_2O_3 、 CoO 的加入因会降低涂层的抗烧结性能而不适合作为第二相, La_2O_3 、 SrO 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 等因提高涂层在高温下的抗烧结性能而使其具有比YSZ更低的热导率和良好的高温相稳定性,其中 La_2O_3 的效果最明显,其次为 SrO 、 Pr_2O_3 和 Nd_2O_3 ,而 Er_2O_3 基本没有影响^[28]。目前在二元稳定 ZrO_2 中除在YSZ的基础上添加其它氧化物以外,另外一种方式就是直接用2种完全不同于 Y_2O_3 的氧化物来直接稳定 ZrO_2 ,如 CeO_2 - ThO_2 - ZrO_2 系统^[29]和 CaO - CeO_2 - ZrO_2 系统^[30],两系统对应的热障涂层在高温下的性能均优于YSZ涂层。无论哪一种形式的二元稳定 ZrO_2 ,这些用来稳定 ZrO_2 的氧化物的共同特点是:1)有较高的化学稳定性;2)在 ZrO_2 中有限固溶;3)有较高的熔点,因此在二元稳定的 ZrO_2 中,只有当氧化物的含量适中时,对应的热障涂层在高温下的性能才能达到最好。

3.3 多元稀土氧化物稳定 ZrO_2

在一元和二元稳定 ZrO_2 基础上,也有采用多种稀土氧化物同时掺杂 ZrO_2 的报道。NASA的D Zhu等^[31]用 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 及 Yb_2O_3 、 Sc_2O_3 分别掺杂 ZrO_2 ,结果表明:与YSZ涂层相比,经过掺杂的 ZrO_2 涂层的热疲劳寿命明显提高,当掺杂物的摩尔分数在6%~13%时涂层具有最低的热导率(0.5~0.7W·m⁻¹·K⁻¹),而热膨胀系数也有所提高(25~1400℃之间为 11.5×10^{-6} ~ 13.5×10^{-6} K⁻¹)。该类稳定 ZrO_2 中,由于多种稀

土氧化物有效地阻止了立方相或四方相 ZrO_2 向单斜相 ZrO_2 的转变而使涂层的热疲劳寿命提高,同时使材料成分复杂化并引入了更多的点缺陷,加剧了声子的散射,降低了材料的热导率。

4 发展方向

综上所述,若采用合适的方法改善稀土氧化物的相稳定性和镧铝氧化物的热物理性能,二者均有可能用于新型热障涂层。除此之外,二元稳定 ZrO_2 、多元稳定 ZrO_2 也能替代传统的YSZ而成为下一代热障涂层陶瓷材料。由于二者实际上都是以 ZrO_2 为基的固溶体,根据材料热物理性能本质,通过向其晶格内部掺杂更多的氧化物部分取代原晶体结构的金属阳离子而引入点缺陷,可进一步降低热导率并改善热膨胀性能,这同样适合于镧铝氧化物。因此未来的研究应从以下3个方面进行:1)采用合适的方法提高稀土氧化物的高温相稳定性;2)改进镧铝氧化物的热物理性能;3)采用合适的氧化物对 ZrO_2 基热障涂层材料进行掺杂,进一步改善其热物理性能。

[参考文献]

- [1] Nitin, P Padture, Maurice Gell, et al. Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications [J]. Materials Science, 2002, 4 (12): 280-284
- [2] Cao X Q, Vasseh R, Stoeber D. Ceramic materials for thermal barrier coatings [J]. Journal of European Ceramic Society, 2000, 24: 1-10
- [3] Beele W, Marijnissen G, A van Lieshout. The evolution of thermal barrier coatings—status and upcoming solutions for today's key issues [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120: 61-67
- [4] Wilden J, Wank A. Application Study on ceria based thermal barrier coatings [J]. Material Science Engineering Technology, 2001, 32: 654-659
- [5] Singh J, Wolfe D E, Milier R A, et al. Tailored microstructure of zirconia and hafnia-based thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high hemispherical reflectance by EB-PVD [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 1975-1985
- [6] Kazuhide Matsumoto, Yoshiyasu Itoh, Tsuneji Kameda. EB-PVD process and thermal properties of hafnia based thermal barrier coatings [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4: 153-158
- [7] Nitani N, Yamashita T, Matsuda T, et al. Thermophysical properties of rock-like oxide fuel with spinel-yttria stabilized zirconia system [J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 274: 15-22
- [8] Friedrich C J, Gadow R, Schirmer T. Lanthanum hexaaluminate—a new material for atmospheric plasma spraying of advanced thermal barrier coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10 (4): 592-598
- [9] Gadow R, Lischka M. Lanthanum hexaaluminate—novel thermal barrier coatings for gas turbine applications materials and process development [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 151: 392-399
- [10] Friedrich C J, Gadow R. Lanthanum hexaaluminate thermal barrier coatings [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2001, 22: 375-382
- [11] Robert L Jones. Catalytic combustion effects of m-ZrO₂ doped with va-

- rious metal nitrates[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86: 127-134
- [12] Khor K A, Yang J. Rapidly solidified neodymia-stabilised zirconia coatings prepared by DC plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 96: 313-322
- [13] Wu Jie, Nitin P Padture, Maurice Gell. High-temperature chemical stability of low thermal conductivity $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}$ thermal-barrier ceramics in contact with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 1315-1318
- [14] Leckie R M, Kramer S, Ruhle M, et al. Thermochemical compatibility between alumina and $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{2/3}$ thermal barrier coatings [J]. Acta Materialia, 2005, 53: 3281-3291
- [15] Khor K A, Yang J. Lattice parameters tetragonality (c/a) and transformability of tetragonal zirconia phase in plasma sprayed $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ coatings [J]. Material Letter, 1997, 12(31): 23-28
- [16] Khor K A, Yang J. Plasma sprayed $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ coatings: lattice parameters, tetragonality (c/a) and transformability of tetragonal zirconia phase [J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 12(16): 1002-1004
- [17] Zhang Y H Withers, P J Fox M D. Damage mechanisms of coated systems under thermomechanical fatigue [J]. Materials Science and Technology, 1999, 15: 1031-1036
- [18] Brindley W J, Miller R A. Thermal barrier coating life and isothermal oxidation of low pressure plasma sprayed bond coat alloys [J]. Surface and Coating Technology, 1991, 44: 446-457
- [19] John Thornton, Amit Majumdar, Grant McAdam. Enhanced cerium migration in ceria-stabilized zirconia [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94: 112-117
- [20] Raghavan S, Wang H, Porter W D, et al. Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides [J]. Acta Mater, 2001, 49: 169-179
- [21] Goward G W. Progress in coatings for gas turbine airfoils [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108: 73-79
- [22] Li J F, Liao H L, Ding C X, et al. Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiment [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 160: 34-42
- [23] Voyer J, Gitzhofer F, Boulus M I. Study of performance of TBC under thermal cycling conditions using acoustic emission rig [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1998, 7(2): 181-190
- [24] Maschio R D, Scardi P, Lutterotti L, et al. Influence of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ratio on phase stability and residual stress field in ceria-yttria stabilized zirconia plasma-sprayed coatings [J]. Journal of Materials Science Letters, 1992, 27: 5591-5596
- [25] Hamsworth P D, Stevens R. Microstructure and phase composition of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ thermal barrier coatings [J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, 26: 3991-3995
- [26] Choi Hanshin, Kim Hyungjun, Lee ChangHee. Phase evolution of plasma sprayed ceria and yttria stabilized zirconia thermal barrier coating [J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21: 1359-1361
- [27] Leoni M, Jones R L, Scardi P. Phase stability of scandia-yttria-stabilized zirconia TBCs [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108: 107-113
- [28] Mineaki Matsumoto, Norio Yamaguchi, Hideaki Matsubara. Low thermal conductivity and high temperature stability of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ coatings produced by electron beam PVD [J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 867-871
- [29] V Grover, A K Tyagi. Lattice thermal expansion studies on single-phase compositions in $\text{CeO}_2\text{-ThO}_2\text{-ZrO}_2$ system [J]. Ceramics International, 2005, 31: 769-772
- [30] Parvati Ramaswamy, S Seetharamu, K B R Varma, et al. Evaluation of CaO-CeO_2 -partially stabilized zirconia thermal barrier coatings [J]. Ceramics International, 1999, 25: 317-324
- [31] Zhu D, Nesbitt J A, McCue T R, et al. Furnace cyclic behavior of plasma-sprayed zirconia-yttria and multi-component rare earth oxide doped thermal barrier coatings [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2002, 23(4): 533-545

专利名称: 热镀锌锌合金钢板及其制造方法

专利申请号: 200310106261.3 **公开号:** CN1542158

申请日: 2003. 11. 08 **公开日:** 2004. 11. 03

申请人: 无锡新大中钢铁有限公司

本发明涉及一种热镀锌锌合金钢板及其制造方法,用于建筑行业钢结构及汽车零部件等,属于钢卷板涂层复合材料技术领域。其主要采用冷轧钢板经电化脱脂、热处理后,将铝锌溶液热镀在冷轧钢板正反面上,再经风机冷却、光整、烘干、液压剪切为成品。本发明制造成本低,材料来源方便,设备采用常规镀锌机组;制造工艺简单,使用寿命比热镀锌薄钢板可提高4-5倍;能在高温和有腐蚀的条件下使用,安全性能可靠;能防止金属基体脆化,能避免折弯和拉伸应变造成的损伤;复配稳定,在快速移动(热浸)中,扩散系数,扩散时间,扩散厚度具有最佳比值;表面光亮,应用领域广泛。

专利名称: 工作面熔覆60钴合金层的加热炉滑块及其激光熔覆工艺

专利申请号: 03112193.4 **公开号:** CN1542165

申请日: 2003. 04. 28 **公开日:** 2004. 11. 03

申请人: 济南钢铁集团新事业有限公司

本发明公开了一种工作面熔覆60钴合金层的加热炉滑块,其加热炉滑块工作面上熔覆60钴合金层。所述的工作面熔覆60钴合金层的加热炉滑块的激光熔覆工艺,其加热炉滑块采用耐热钢2520,清除该滑块工作面油污、铁锈,在该滑块工作面上涂刷磷化锌涂料,进行工作面黑化处理,然后对该滑块预热,此时将该滑块送入由 CO_2 激光器、加工机床、数控设备组成的处理设备,同时该设备将60钴合金粉末采用逆向同步送粉方式送入该滑块工作面,在激光器作用下60钴合金粉末被熔覆在滑块工作面上。它能够解决现有技术存在的经热处理后合金材料的硬度、耐磨性受到一定限制及材料成本较高的问题。