



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106544627 A

(43)申请公布日 2017.03.29

(21)申请号 201610960581.2

(22)申请日 2016.11.04

(71)申请人 广西大学

地址 530004 广西壮族自治区南宁市西乡塘区大学东路100号

申请人 广西南宁金铂洲材料有限公司

(72)发明人 李伟洲 黄祖江 董婉冰 蒋智秋 童庆 陈泉志 唐仕光

(74)专利代理机构 广州市红荔专利代理有限公司 44214

代理人 李彦孚 何承鑫

(51)Int.Cl.

G23C 10/48(2006.01)

G25D 11/26(2006.01)

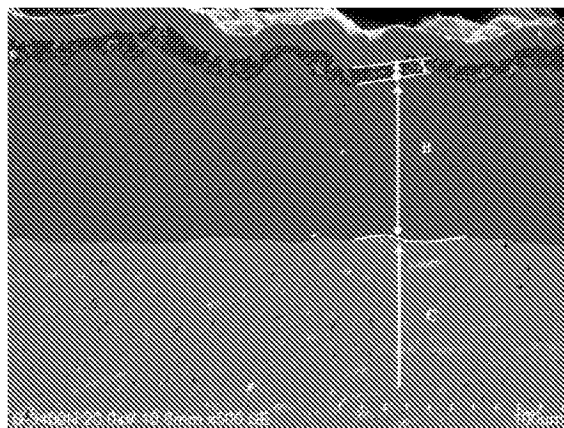
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种抗高温热腐蚀复合涂层及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种抗高温热腐蚀复合涂层及其制备方法,先通过包埋渗铝处理在基材上制备NbAl<sub>3</sub>渗铝层,再通过微弧氧化处理在所述NbAl<sub>3</sub>渗铝层镀上一层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜,制得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层;所述包埋渗铝处理的渗铝剂按重量百分比为:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉84~90wt%、Al粉8~12wt%、NaF粉2~4wt%;所述微弧氧化处理的电解液配方为:偏铝酸钠15~25g/L、氢氧化钠2~6g/L、氟化钠2~6g/L。本发明制备的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层,与基材结合好,涂层连续均匀,表现出良好的抗高温热腐蚀性能;且工艺简单且重复性好,可大面积制备。



1. 一种抗高温热腐蚀复合涂层,其特征在于:先通过包埋渗铝处理在基材上制备NbAl<sub>3</sub>渗铝层,再通过微弧氧化处理在所述NbAl<sub>3</sub>渗铝层镀上一层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜,制得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层;所述包埋渗铝处理的渗铝剂按重量百分比为:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉84~90wt%、Al粉8~12wt%、NaF粉2~4wt%;所述微弧氧化处理的电解液配方为:偏铝酸钠15~25g/L、氢氧化钠2~6g/L、氟化钠2~6g/L。

2. 根据权利要求1所述的抗高温热腐蚀复合涂层,其特征在于:所述基材为铌或铌合金。

3. 一种如权利要求1或2所述的抗高温热腐蚀复合涂层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 预处理:将基材逐级打磨后用丙酮超声清洗10min,吹干;

(2) 包埋渗铝处理:首先渗铝剂按如下重量百分比配制:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉84~90wt%、Al粉8~12wt%、NaF粉2~4wt%,然后利用球磨机混匀,再将充分混匀的渗铝剂和基材一起密封于陶瓷坩埚内,最后放置真空管式炉中抽真空、加热和保温后,在管式炉中冷却到室温,得到NbAl<sub>3</sub>渗铝层的渗铝基材;

(3) 微弧氧化处理:选用双脉冲高压电源作为供压源,将渗铝基材悬挂于阳极,以不锈钢槽作为阴极,渗铝基材浸没于电解液,电解液由偏铝酸钠15~25g/L、氢氧化钠2~6g/L和氟化钠2~6g/L组成;采用恒压模式进行微弧氧化处理,调节电参数,并施加机械搅拌,使溶液温度不超过40℃,处理时间为10~75min后在渗铝基材镀上一层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜,制得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层。

4. 根据权利要求3所述的抗高温热腐蚀复合涂层的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)真空管式炉中设置参数:真空度为 $0.15 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ Pa,8~12℃/min的升温速率升至900~1000℃,并保温2~6h。

5. 根据权利要求3所述的抗高温热腐蚀复合涂层的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)电参数为:正电压350~410V、正占空比10~30%、频率200~600Hz。

6. 根据权利要求3所述的抗高温热腐蚀复合涂层的制备方法,其特征在于:所述NbAl<sub>3</sub>渗铝层的厚度为40~85μm。

7. 根据权利要求3所述的抗高温热腐蚀复合涂层的制备方法,其特征在于:所述Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜的厚度为8~12μm。

## 一种抗高温热腐蚀复合涂层及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高温防护涂层技术领域,涉及一种抗高温热腐蚀复合涂层及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 高温防护涂层主要应用于航空航天及现代能源工业领域的燃气轮机热端部件。金属铌(Nb)熔点高(2468℃)、密度适中(8.6g/cm<sup>3</sup>)、高温比强度大,具有优良的高温力学性能和加工性能,铌合金是高温结构材料的重要候选材料之一。但铌合金的抗氧化性差,纯金属Nb在600℃即发生“pest”氧化,极大限制了铌合金的应用。针对以上问题,国内外开展了大量铌合金表面防护涂层的研究。目前,关于铌合金防护的研究主要集中在抗高温氧化性能,以及抗高温热腐蚀主要针对Ni、TiAl等合金,而对铌合金表面防护涂层的抗高温热腐蚀性能鲜有报道。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种在高温腐蚀介质中使用的具有抗高温热腐蚀性的复合涂层及其制备方法。

[0004] 本发明的技术方案为:一种抗高温热腐蚀复合涂层,先通过包埋渗铝处理在基材上制备NbAl<sub>3</sub>渗铝层,再通过微弧氧化处理在所述NbAl<sub>3</sub>渗铝层镀上一层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜,制得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层。所述包埋渗铝处理的渗铝剂按重量百分比为:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉84~90wt%、Al粉8~12wt%、NaF粉2~4wt%;所述微弧氧化处理的电解液配方为:偏铝酸钠15~25g/L、氢氧化钠2~6g/L、氟化钠2~6g/L。

[0005] 所述基材为铌或铌合金。

[0006] 一种抗高温热腐蚀复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

(1) 预处理:将基材逐级打磨后用丙酮超声清洗10min,吹干;

(2) 包埋渗铝处理:首先渗铝剂按如下重量百分比配制:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉84~90wt%、Al粉8~12wt%、NaF粉2~4wt%,然后利用球磨机混匀,再将充分混匀的渗铝剂和基材一起密封于陶瓷坩埚内,最后放置真空管式炉中抽真空、加热和保温后,在管式炉中冷却到室温,得到NbAl<sub>3</sub>渗铝层的渗铝基材;

(3) 微弧氧化处理:选用双脉冲高压电源作为供压源,将渗铝基材悬挂于阳极,以不锈钢槽作为阴极,渗铝基材浸没于电解液,电解液由偏铝酸钠15~25g/L、氢氧化钠2~6g/L和氟化钠2~6g/L组成;采用恒压模式进行微弧氧化处理,调节电参数,并施加机械搅拌,使溶液温度不超过40℃,处理时间为10~75min后在渗铝基材镀上一层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜,制得Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层。

[0007] 所述步骤(2)真空管式炉中设置参数:真空度为 $0.15 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ Pa,8~12℃/min的升温速率升至900~1000℃,并保温2~6h。所述步骤(3)电参数为:正电压350~410V、正占空比10~30%、频率200~600Hz。

[0008] 所述NbAl<sub>3</sub>渗铝层的厚度为40~85μm,所述Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜的厚度为8~12μm。

[0009] 本发明的有益效果:

1. 本发明采用包埋渗铝和微弧氧化技术制备的复合涂层,利用扫描电镜(SEM)观察:表面形成多孔结构的陶瓷膜,微孔分布较规则,涂层之间、涂层和基材结合良好。

[0010] 2. 该复合涂层是在铌或铌合金基材先渗铝,再制备陶瓷膜层,是一种新型复合涂层制备方法。

[0011] 3. 该复合涂层能有效延长铌或铌合金在高温热腐蚀下的使用寿命。涂层主要由NbAl<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成,在高温热腐蚀下生成立方结构NaNbO<sub>3</sub>,部分NaNbO<sub>3</sub>沉积在微孔中,阻碍熔盐向内扩散,表现出良好的抗热腐蚀性。

[0012] 4. 通过控制包埋渗铝时间、温度和微弧氧化电解液、电参数可获得不同厚度的涂层,工艺简单,可控性强。

## 附图说明

[0013] 图1为本发明实施例1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层的XRD图谱。

[0014] 图2为本发明实施例1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层的表面形貌。

[0015] 图3为本发明实施例1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层的截面形貌。

[0016] 图4为本发明实施例1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层在900℃热腐蚀50h 的XRD图谱。

[0017] 图5为本发明实施例1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层在900℃热腐蚀50h的表面形貌。

[0018] 图6为本发明实施例2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层的截面形貌。

[0019] 图7为本发明实施例2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层在900℃热腐蚀50h 的XRD图谱。

[0020] 图8为本发明实施例1和实施例2的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层与铌合金基材在900℃热腐蚀50h的腐蚀增重曲线。

[0021] 图3和图6中的序号分别为:A. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜;B. NbAl<sub>3</sub>渗铝层;C. 铌合金基材。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例及附图对本发明作进一步描述,但不限制本发明的保护范围和应用范围。

[0023] 一、抗高温热腐蚀复合涂层的制备方法

### 实施例1

一种铌合金表面抗高温热腐蚀复合涂层的制备方法,包括以下操作步骤:

1. 预处理:基材选用铌合金C103,其化学成分为:Hf 10.0,Ti 1.30,Zr 0.34,W 0.34,Ta 0.30,C 0.005,N 0.014,O 0.013,Nb余量(wt.%),逐级打磨后用丙酮超声清洗10min,吹干;

2. 包埋渗铝处理:首先渗铝剂按如下重量百分比配制:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉87wt%、Al粉10wt%、NaF粉3wt%,然后利用球磨机混匀,再将充分混匀的渗铝剂和基材一起密封于陶瓷坩埚内,最后放置真空管式炉中,抽真空至 $0.15 \times 10^{-2}$ Pa,以10℃/min的升温速率升至940℃,并保温4小时,随后炉冷却到室温,得到NbAl<sub>3</sub>渗铝层的渗铝铌合金基材;

3. 微弧氧化处理:选用双脉冲高压电源作为供压源,将渗铝铌合金基材悬挂于阳极,以不锈钢槽作为阴极,渗铝铌合金浸没于电解液,电解液由偏铝酸钠20g/L、氢氧化钠4g/L和

氟化钠4g/L组成;采用恒压模式进行微弧氧化处理,并施加机械搅拌,溶液温度25℃,处理时间30min;并按如下参数调节电参数:正电压380V、正占空比10%、频率500Hz,微弧氧化处理得到Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层,复合涂层厚度为82μm。

#### [0024] 实施例2

1. 预处理:基材选用铌合金C103,其化学成分为:Hf 10.0,Ti 1.30,Zr 0.34,W 0.34,Ta 0.30,C 0.005,N 0.014,O 0.013,Nb余量(wt.%),逐级打磨后用丙酮超声清洗10min,吹干;

2. 包埋渗铝处理:首先渗铝剂按如下重量百分比配制:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉84wt%、Al粉12wt%、NaF粉4wt%,然后利用球磨机混匀,再将充分混匀的渗铝剂和基材一起密封于陶瓷坩埚内,最后放置真空管式炉中,抽真空至 $0.75 \times 10^{-2}$ Pa,以10℃/min的升温速率升至900℃,并保温4小时,随后炉冷却到室温,得到NbAl<sub>3</sub>渗铝层的渗铝铌合金基材;

3. 微弧氧化处理:选用双脉冲高压电源作为供压源,将渗铝铌合金基材悬挂于阳极,以不锈钢槽作为阴极,渗铝铌合金浸没于电解液,电解液由偏铝酸钠15g/L、氢氧化钠2g/L、氟化钠2g/L组成;采用恒压模式进行微弧氧化处理,并施加机械搅拌,溶液温度30℃,处理时间30min;并按如下参数调节电参数:正电压350V、正占空比20%、频率200Hz,微弧氧化处理得到Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层,复合涂层厚度为51μm。

#### [0025] 实施例3

1. 预处理:基材选用铌合金C103,其化学成分为:Hf 10.0,Ti 1.30,Zr 0.34,W 0.34,Ta 0.30,C 0.005,N 0.014,O 0.013,Nb余量(wt.%),逐级打磨后用丙酮超声清洗10min,吹干;

2. 包埋渗铝处理:首先渗铝剂按如下重量百分比配制:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉90wt%、Al粉8wt%、NaF粉2wt%,然后利用球磨机混匀,再将充分混匀的渗铝剂和基材一起密封于陶瓷坩埚内,最后放置真空管式炉中,抽真空至 $3 \times 10^{-2}$ Pa,以10℃/min的升温速率升至940℃的炉温下保温3小时,随后炉冷却到室温,得到NbAl<sub>3</sub>渗铝层的渗铝铌合金基材;

3. 微弧氧化处理:选用双脉冲高压电源作为供压源,将渗铝铌合金基材悬挂于阳极,以不锈钢槽作为阴极,渗铝铌合金浸没于电解液,电解液由偏铝酸钠25g/L、氢氧化钠6g/L、氟化钠6g/L组成;采用恒压模式进行微弧氧化处理,并施加机械搅拌,溶液温度32℃,处理时间30min;并按如下参数调节电参数:正电压410V、正占空比30%、频率600Hz,微弧氧化处理得到抗高温热腐蚀复合涂层,复合涂层厚度为75μm。

#### [0026] 二、抗高温热腐蚀复合涂层的结构表征

将实施例1和实施例2制得的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层,分别利用XRD衍射检测涂层的物相结构,利用扫描电镜(SEM)观察涂层的表面和截面形貌,在观察涂层截面前,预先用化学镀在涂层表面制备Ni-P层,起保护作用。测定结果详见图1~图8。

[0027] 1. 实施例1测定结果情况。

[0028] 由图1可知:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层主要由NbAl<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相组成,说明渗铝过程中铌合金基材与外层的Al粉发生扩散反应形成NbAl<sub>3</sub>相,而微弧氧化在NbAl<sub>3</sub>渗铝层上生成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜。

[0029] 由图2可知:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层表面呈多孔结构,微孔分布较规则,孔径大小相差不大。

[0030] 由图3可知:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜和NbAl<sub>3</sub>渗铝层、NbAl<sub>3</sub>渗铝层和铌合金基材结合良好; NbAl<sub>3</sub>渗铝层均匀致密,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜呈多孔状。

[0031] 由图4可知:经900℃的75wt%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和25wt%NaCl混合熔融盐热腐蚀50h后, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层主要由NaNbO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nb相组成。

[0032] 由图5可知:经900℃的75wt%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和25wt%NaCl混合熔融盐热腐蚀50h后,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层表面出现立方结构的NaNbO<sub>3</sub>,主要在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜微孔附近形成,且部分NaNbO<sub>3</sub>沉积在微孔中,阻碍熔盐向内扩散,表现出良好的抗热腐蚀性。。

[0033] 由图8可知:实施例1的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层经900℃的75wt%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和25wt% NaCl混合熔融盐热腐蚀50h后的增重量为55.71mg/cm<sup>2</sup>;而铌合金基材热腐蚀50h后的增重量为252.09mg/cm<sup>2</sup>,说明Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层的抗高温热腐性好,经过计算提高4~5倍。

[0034] 2. 实施例2测定结果情况。

[0035] 由图6可知:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层中的NbAl<sub>3</sub>渗铝层与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷膜、铌合金基材结合良好,连续均匀。

[0036] 由图7可知:经900℃的75wt%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和25wt%NaCl混合熔融盐热腐蚀50h后,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层主要由NaNbO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nb相组成。

[0037] 由图8可知:实施例2的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层经900℃的75wt%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和25wt%NaCl混合熔融盐热腐蚀50h后的增重量为60.15mg/cm<sup>2</sup>;而铌合金基材热腐蚀50h后的增重量为252.09mg/cm<sup>2</sup>,说明Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / NbAl<sub>3</sub>复合涂层的抗高温热腐性好,经过计算提高4~5倍。

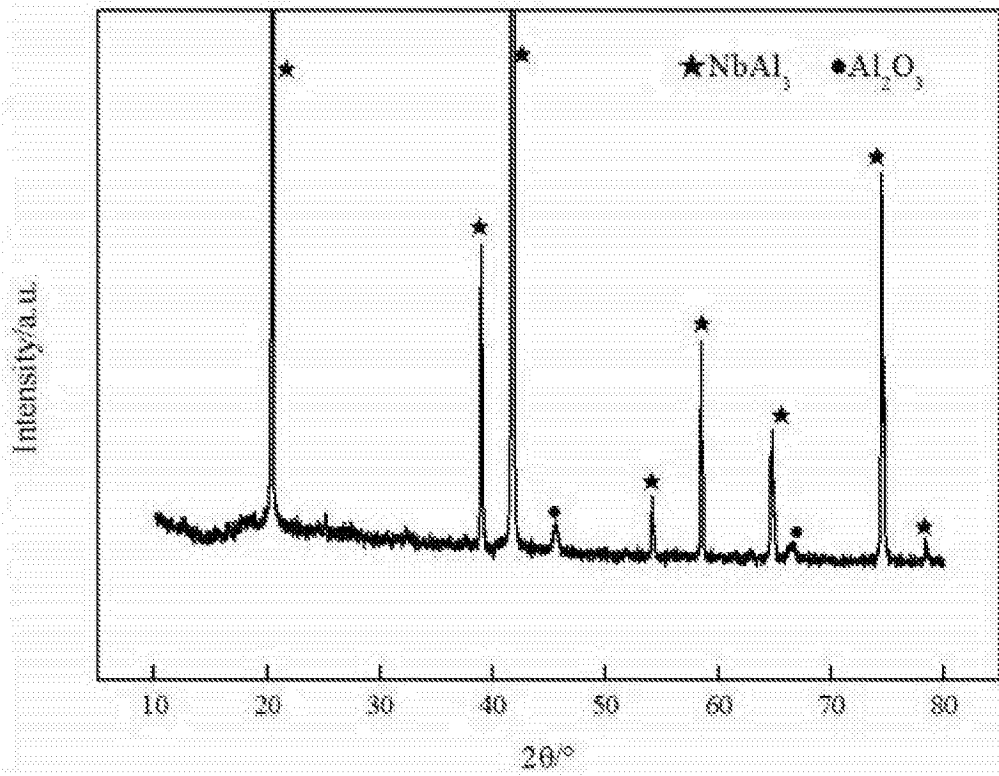


图1

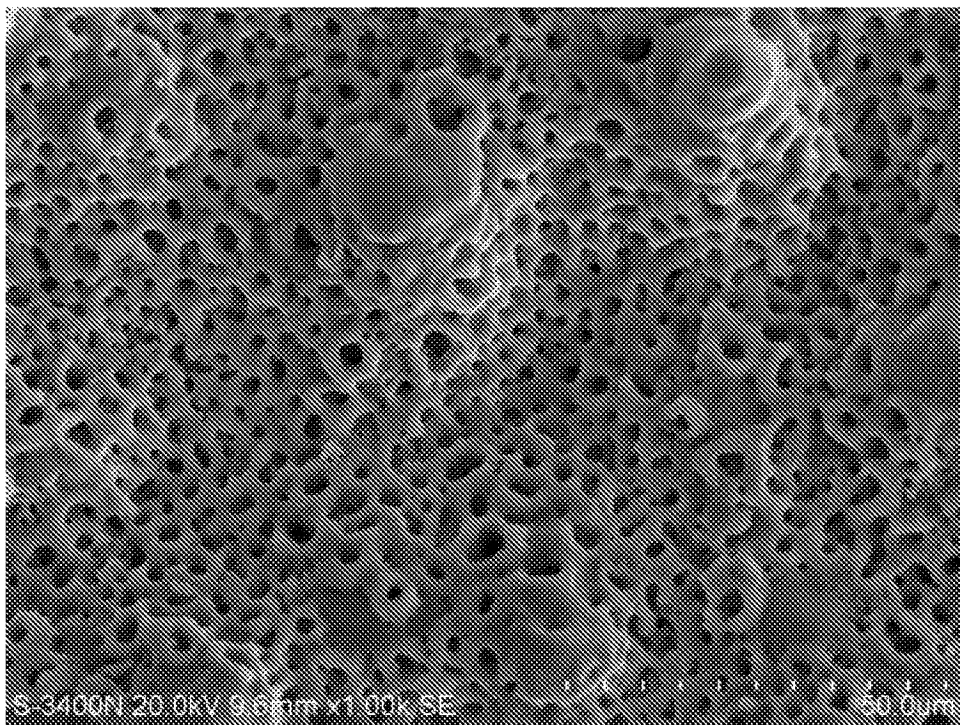


图2

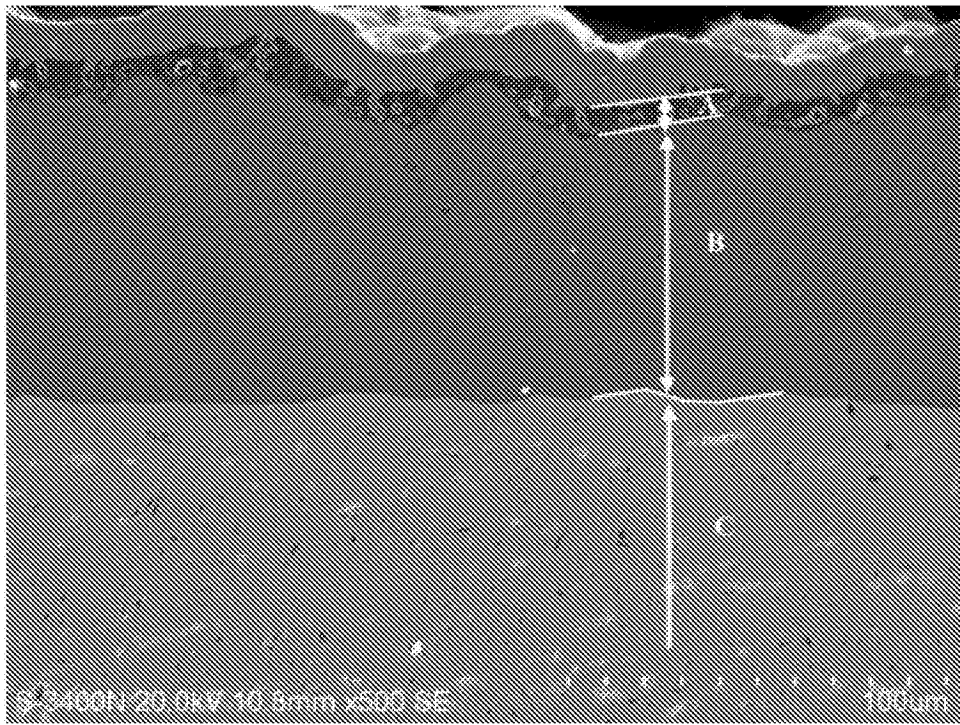


图3

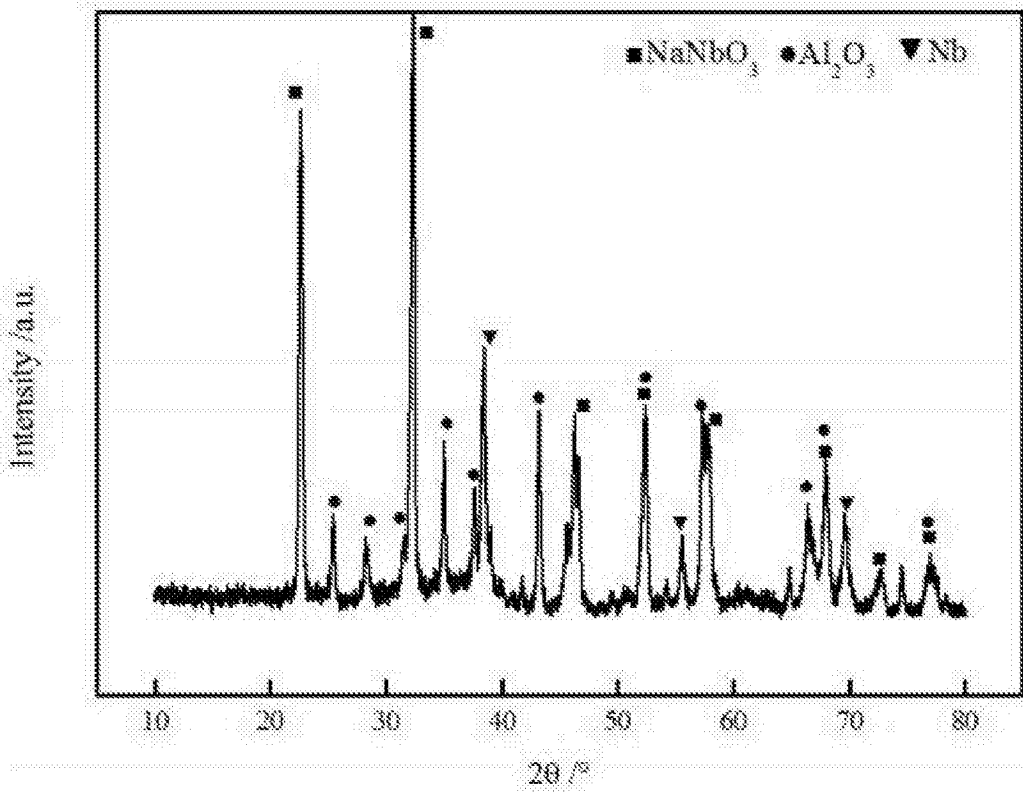


图4



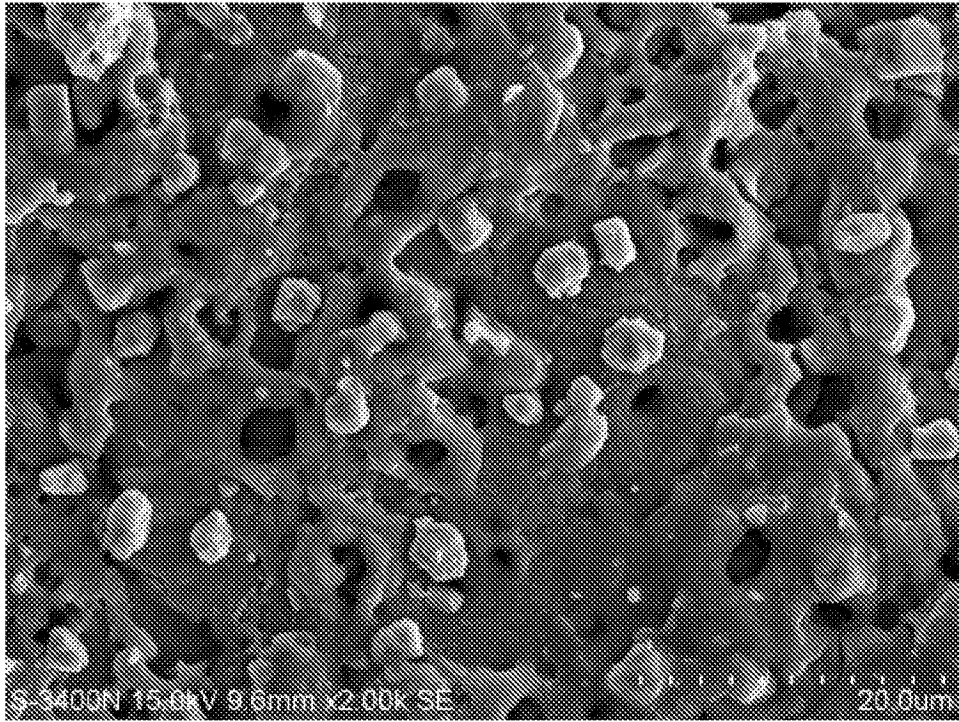


图5



图6

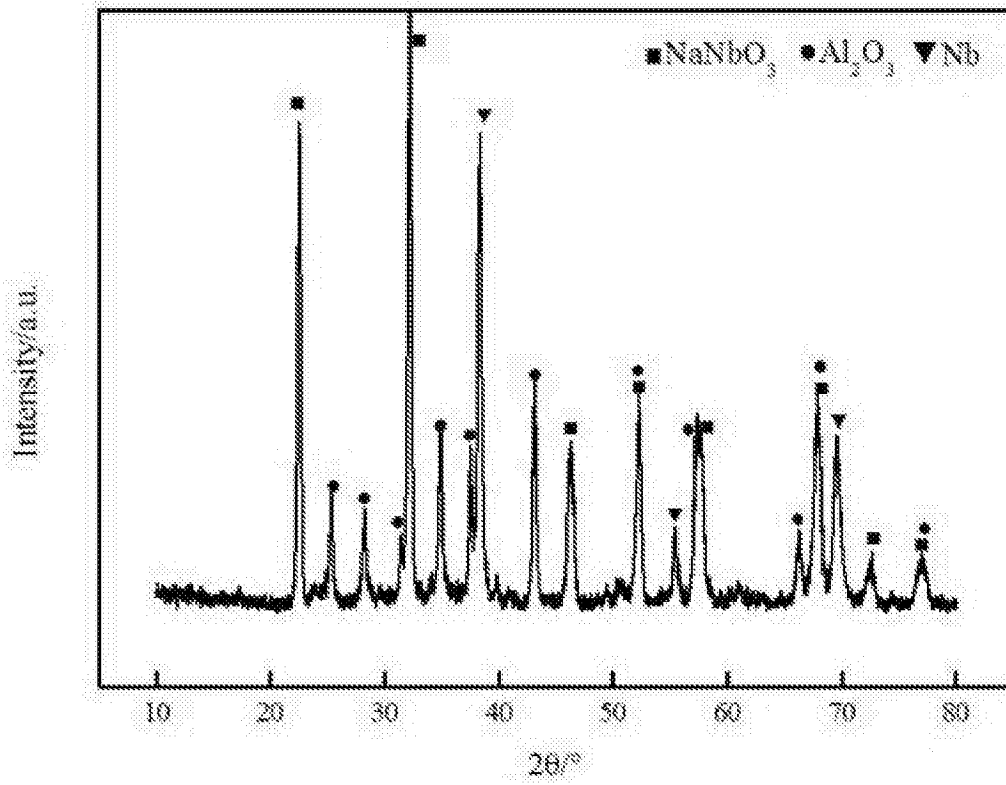


图7

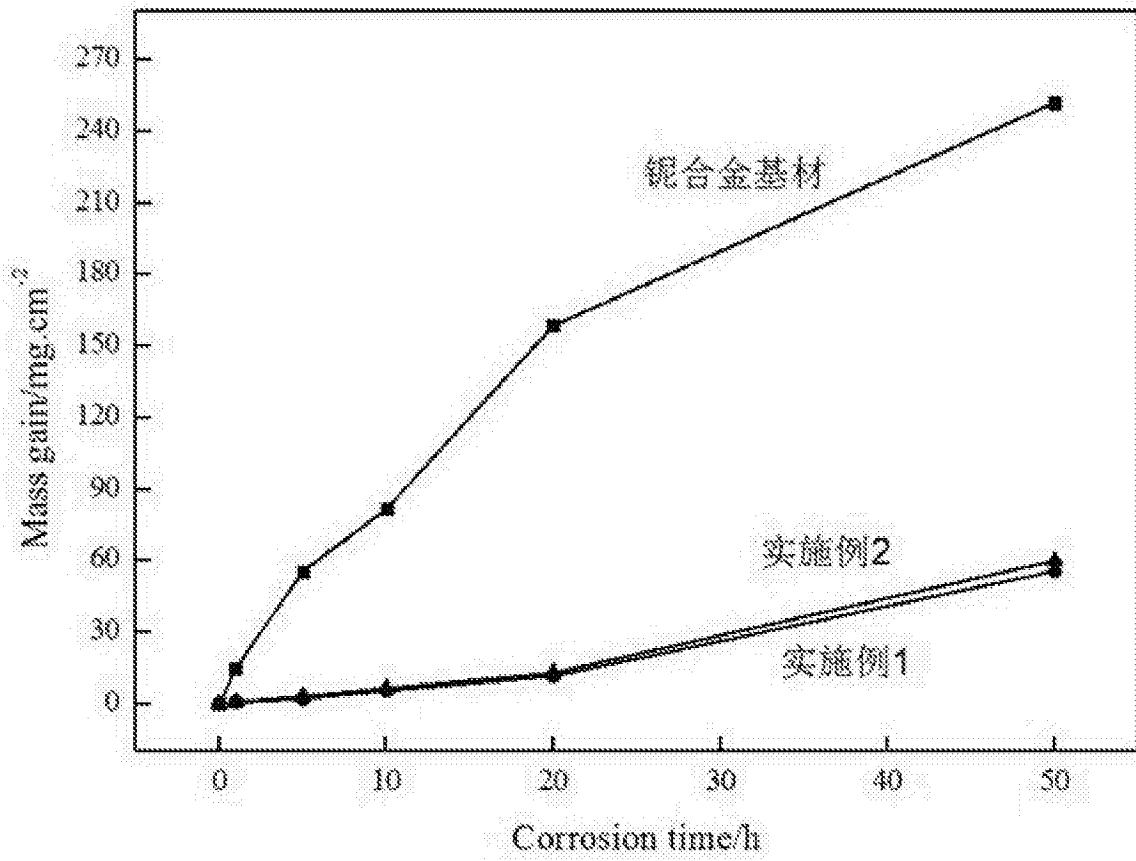


图8