

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

C23C 30/00 (2006.01)

C23C 16/02 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 28/02 (2006.01)

[21] 申请号 200580048391.3

[43] 公开日 2008年7月30日

[11] 公开号 CN 101233262A

[22] 申请日 2005.12.15

[21] 申请号 200580048391.3

[30] 优先权

[32] 2004.12.15 [33] US [31] 11/012,873

[86] 国际申请 PCT/US2005/045927 2005.12.15

[87] 国际公布 WO2006/076130 英 2006.7.20

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.15

[71] 申请人 爱荷华州立大学研究基金会有限公司

地址 美国爱荷华

共同申请人 罗尔斯-罗伊斯公司

[72] 发明人 B·格里森 李冰涛

D·J·索尔德里特

W·J·布林德利

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋 王凤桐

权利要求书 8 页 说明书 15 页 附图 12 页

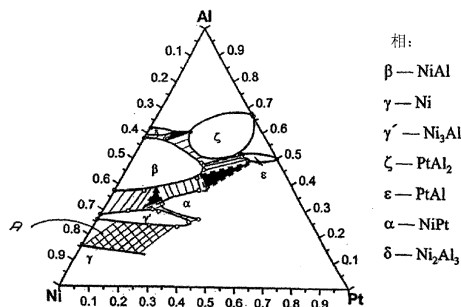
[54] 发明名称

制备具有 Pt 金属改性的 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金组分及活性元素的高温涂层的方法

[57] 摘要

一种制备抗氧化物品的方法，该方法包括 (a) 在基底上沉积 Pt 族金属层以形成镀铂基底；以及 (b) 在 Pt 族金属镀铂基层上沉积选自自由 Hf, Y, La, Ce 和 Zr 及其组合所组成的组中的活性元素以在其上形成表面改性区域，其中，表面改性区域含有相对浓度的 Pt 族金属、Ni、Al 以及活性元素以提供 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 相结构。

部分 1100°C Ni-Al-Pt 相图



- 1、一种制备抗氧化物品的方法，该方法包括：
 - (a) 在基底上沉积 Pt 族金属层以形成镀铂基底；以及
 - (b) 在所述镀铂基底上沉积选自由 Hf、Y、La、Ce 和 Zr 及其组合所组成的组中的活性元素，以在其上形成表面改性区域，其中，所述表面改性区域含有相对浓度的 Pt 族金属、Ni、Al 以及活性元素以提供 $K\text{-Ni} + K'\text{-Ni}_3\text{Al}$ 相结构。
- 2、如权利要求 1 所述的方法，其中，在所述表面改性区域中 $K'\text{-Ni}_3\text{Al}$ 为主相。
- 3、如权利要求 1 所述的方法，其中，在所述表面改性区域中 $K'\text{-Ni}_3\text{Al}$ 为单独相。
- 4、如权利要求 1 所述的方法，该方法还包括在步骤 (b) 之前将所述镀铂基底热处理。
- 5、如权利要求 4 所述的方法，其中，在约 1000°C 至约 1200°C 的温度下将所述镀铂基底热处理约 1 至约 3 小时。
- 6、如权利要求 1 所述的方法，其中，所述 Pt 族金属为 Pt。
- 7、如权利要求 6 所述的方法，其中，所述 Pt 族金属层的厚度为约 $3T_m$ 至约 $12T_m$ 。
- 8、如权利要求 6 所述的方法，其中，所述活性元素选自由 Hf、Zr 及其组合所组成的组中。

9、如权利要求 6 所述的方法，其中，所述表面改性区域含有大于 0.8 重量%的 Hf 和 Zr 中的至少一种。

10、如权利要求 6 所述的方法，其中，所述表面改性区域含有大于 0.8 重量%且小于 3 重量%的 Hf 和 Zr 中的至少一种。

11、如权利要求 9 所述的方法，其中，所述表面改性区域含有大于 0.8 重量%且小于 5 重量%的 Hf 和 Zr 中的至少一种。

12、如权利要求 9 所述的方法，其中，所述表面改性区域还含有选自由 Cr、Co、Mo、Ta 和 Re 及其组合所组成的组中的金属。

13、如权利要求 1 所述的方法，其中，在约 650°C 至约 1100°C 的温度下沉积所述活性元素。

14、如权利要求 1 所述的方法，其中，在约 750°C 的温度下沉积所述活性元素。

15、如权利要求 1 所述的方法，其中，沉积所述活性元素的时间为约 0.5 小时至约 5 小时。

16、如权利要求 1 所述的方法，其中，沉积所述活性元素的时间为约 1 小时。

17、如权利要求 1 所述的方法，其中，在约 750°C 的温度下沉积所述活性元素约 1 小时。

18、如权利要求 1 所述的方法，该方法还包括在步骤 (b) 之后冷却至室温。

19、如权利要求 1 所述的方法，该方法还包括在步骤 (b) 之后在约 900 °C 至约 1200 °C 的温度下将所述物品热处理至多约 6 小时。

20、如权利要求 19 所述的方法，该方法还包括在约 900 °C 至约 1200 °C 的温度下将所述物品热处理至多约 6 小时。

21、一种制备耐温物品的方法，该方法包括：

(a) 在基底上沉积 Pt 层以形成镀铂基底；

(b) 将所述镀铂基底热处理；以及

(c) 在所述镀铂基底上沉积选自由 Hf 和 Zr 及其组合所组成的组中的活性元素以在其上形成表面改性区域，其中，所述表面改性区域含有相对浓度的 Pt、Ni、Al 和活性元素以提供 K-Ni+K'-Ni₃Al 相结构，并且其中，所述表面改性区域含有大于 0.8 重量%且小于 5 重量%的活性元素。

22、如权利要求 21 所述的方法，其中，所述步骤 (b) 是化学气相沉积过程，该过程包括沉积来自自由填料、活化剂和含有活性元素的源所组成的填充物中的活性元素。

23、如权利要求 22 所述的方法，其中，所述填料为选自由氧化铝、二氧化硅、氧化钇和氧化锆所组成的组中的氧化物粉末。

24、如权利要求 23 所述的方法，其中，所述填料为氧化铝。

25、如权利要求 22 所述的方法，其中，所述活化剂为卤化物盐，例如氯化铵和/或氟化铵。

26、如权利要求 25 所述的方法，其中，所述卤化物盐为氯化铵。

27、如权利要求 22 所述的方法，其中，所述源含有活性元素的量足以提供含有大于 0.8 重量%至 5 重量%的活性元素的合金层。

28、如权利要求 27 所述的方法，其中，所述活性元素为 Hf。

29、如权利要求 22 所述的方法，其中，所述填充物由约 0.5 重量%至约 4 重量%的活化剂、约 1 重量%至约 5 重量%的 Hf、以及平衡量的填料所组成，以提供 100 重量%的总量。

30、如权利要求 22 所述的方法，其中，所述源还含有 Al。

31、如权利要求 29 所述的方法，其中，所述源还含有约 0.5 重量%至约 1 重量%的 Al。

32、如权利要求 21 所述的方法，其中，在约 650°C 至约 1100°C 的温度下沉积所述活性元素。

33、如权利要求 21 所述的方法，其中，在约 750°C 的温度下沉积所述活性元素。

34、如权利要求 21 所述的方法，其中，沉积所述活性元素的时间为约

0.5 小时至约 5 小时。

35、如权利要求 21 所述的方法，其中，沉积所述活性元素的时间为约 1 小时。

36、如权利要求 21 所述的方法，其中，在约 750°C 的温度下沉积所述活性元素约 1 小时。

37、如权利要求 21 所述的方法，该方法还包括在步骤 (b) 之后冷却至室温。

38、如权利要求 21 所述的方法，该方法还包括在步骤 (b) 之后在约 900°C 至约 1200°C 的温度下热处理所述物品至多约 6 小时。

39、如权利要求 37 所述的方法，该方法还包括在约 900°C 至约 1200°C 的温度下将所述物品热处理至多约 6 小时。

40、一种制备耐温物品的方法，该方法包括：

(a) 在超级合金基底上沉积 Pt 层以形成镀铂基底；

(b) 将所述镀铂基底热处理；以及

(c) 从填充物沉积到所述镀铂基底上以在其上形成表面改性区域，其中，所述填充物含有足够的 Hf，使得所述表面改性区域含有相对浓度的 Pt、Ni、Hf 以及 Al 以提供 $K\text{-Ni} + K'\text{-Ni}_3\text{Al}$ 相结构，并且其中，所述表面改性区域含有大于 0.8 重量%且小于 5 重量%的 Hf。

41、如权利要求 40 所述的方法，其中，所述填充物由以下组成：

(a) 0.5-4 重量%的选自由氯化铵和氟化铵所组成的组中的活化剂；
(b) 1-5 重量%的含有 Hf 的源；以及
(c) 选自由氧化铝、二氧化硅、氧化钇和氧化锆所组成的组中的填料，
以提供 100 重量%的总量。

42、如权利要求 41 所述的方法，其中，所述源还含有 Al。

43、如权利要求 42 所述的方法，其中，所述源还含有 0.5-1 重量%的 Al。

44、如权利要求 40 所述的方法，其中，步骤 (c) 中的所述沉积是在约 650°C 至约 1100°C 的温度下进行的。

45、如权利要求 40 所述的方法，其中，步骤 (c) 中的所述沉积是在约 750°C 的温度下进行的。

46、如权利要求 44 所述的方法，其中，进行所述沉积的时间为约 0.5 小时至约 5 小时。

47、如权利要求 45 所述的方法，其中，进行所述沉积的时间为约 1 小时。

48、如权利要求 40 所述的方法，该方法还包括在步骤 (c) 之后将所述镀铂基底冷却至室温。

49、如权利要求 40 所述的方法，该方法还包括在步骤 (c) 之后在约 900

°C至约 1200°C的温度下将所述物品热处理至多约 6 小时。

50、如权利要求 48 所述的方法，该方法还包括在步骤 (c) 之后在约 900 °C至约 1200°C的温度下将所述物品热处理至多约 6 小时。

51、一种耐热物品，该物品包括具有表面区域的超级合金，所述表面区域含有选自由 Hf、Y、La、Ce 和 Zr 及其组合所组成的组的活性元素，其中，所述表面区域含有相对浓度的 Pt-族金属、Ni、Al 以及活性元素以提供 K-Ni+K'-Ni₃Al 相结构。

52、如权利要求 51 所述的物品，其中，在所述表面改性区域中 K'-Ni₃Al 为主相。

53、如权利要求 51 所述的物品，其中，在所述表面改性区域中 K'-Ni₃Al 为单独相。

54、如权利要求 51 所述的物品，其中，所述 Pt 族金属为 Pt。

55、如权利要求 54 的物品，其中，所述活性元素选自由 Hf、Zr 及其组合所组成的组中。

56、如权利要求 54 的物品，其中，所述表面区域含有大于 0.8 重量%的 Hf。

57、如权利要求 54 的物品，其中，所述表面区域含有大于 0.8 重量%且小于 3 重量%的 Hf。

58、如权利要求 54 的物品，其中，所述表面区域含有大于 0.8 重量%且小于 5 重量%的 Hf。

59、如权利要求 54 所述的物品，其中，所述表面区域还含有选自由 Cr、Co、Mo、Ta 和 Re、及它们的组合所组成的组的金属。

60、如权利要求 51 所述的物品，其中，所述区域的厚度为约 5 μm 至约 50 μm 。

61、如权利要求 51 所述的物品，其中，所述区域的厚度为约 20 μm 。

62、如权利要求 51 所述的物品，该物品还包括在表面层上的氧化物附着层。

63、如权利要求 60 所述的物品，该物品还包括在氧化物附着层上的陶瓷层。

制备具有 Pt 金属改性的 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金组分及 活性元素的高温涂层的方法

技术领域

本发明涉及一种沉积高温、抗氧化涂层的合金组分的方法。基于这些合金组分的涂层可以单独使用或者例如，在高温系统中作为部件热障系统的一部分。

背景技术

高温机械系统部件，例如，燃气涡轮发动机，必须在严格的环境下操作。例如，在商业航空引擎中暴露到热空气的高压汽轮机的桨片和叶片通常金属表面的温度约为 900-1000°C，短期峰值可高达 1150°C。附图 1 显示了应用于高温机械系统中的部分典型金属物品 10。桨片 10 包括涂有热障涂层 (TBC) 14 的 Ni 或 Co-基超级合金基底 12。热障涂层 14 包括隔热陶瓷外涂层 20 以及下面的金属结合层 16。通常用空气等离子体喷涂或者电子束物理气相沉积实施的外涂层 20，是当前最常用的大约厚 300-600 μ m 的氧化钇-稳定氧化锆(YSZ)层。YSZ 的性质包括低导热性，高透氧性，相对较高的热膨胀系数 (CTE)。通过沉积包括许多孔和/或通道的结构也可以使 YSZ 外涂层 20 “抗应变”。从而，YSZ 外涂层 20 的高透氧性受到金属结合层 16 必须抵抗氧化作用侵蚀的约束。因此结合层 16 富集足够的 Al 以形成 Al₂O₃ 的保护性热生长氧化物(TGO)的氧化层 18。除提供的抗氧化性能外，TGO 将陶瓷外涂层 20 结合到基底 12 以及结合层 16 上。

TGO 氧化层 18 的附着力和机械完整性取决于结合层 16 的组分及结构。理想情况下，在高温条件下，结合层 16 应该氧化形成很好地附着在超级合金基底 12 上的慢生长的、无孔 TGO 氧化层。传统的结合层 16 一般是(i)具

有 β -NiAl + γ -Ni 相结构的 MCrAlY 覆盖层（其中 M = Ni、Co、NiCo 或 Fe）或者是(ii)具有 β -NiAl 相结构的铂-改性的扩散铝化物。在任何一个这些类型的涂层中 Al 含量足够高，使得 Al_2O_3 氧化层 18 在涡轮部件使用期间重复剥落之后能够再复原。

然而，Al 富集组分和涂层微结构中的 β -NiAl 占优势的结果是，这些涂层与具有 γ -Ni 相和 γ 初级-Ni₃Al(此处指的是 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 或 $\gamma + \gamma'$)微结构的 Ni-基超级合金基底不相容。当使用具有 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 微结构的超级合金基底时，Al 从涂层扩散到基底。这种 Al 的相互扩散耗尽了涂层中的 Al，这会降低涂层经受 Al_2O_3 氧化层生长的能力。额外的扩散也会引入不需要的相变以及可促进氧化层剥落的元素。 β -NiAl 基涂层的其他缺点是，由于 CTE 的不同，与 γ -Ni + γ' -Ni₃Al-基的基底不相容。

Rickerby 等人的美国专利 No. 5,667,663 和 No. 5,981,091 所描述的另一一种在 γ -Ni + γ' -Ni₃Al-基金属物品 28 上沉积保护涂层的方法示于图 2A 中。用 Pt 层 32 涂覆在超级合金基底 30 的外表面，然后热处理。参照图 2B，在该热处理过程中，发生了相互扩散，该相互扩散包括 Al 从超级合金基底 30 到 Pt 层 32 的扩散，在超级合金基底上形成 Al-富集的 Pt-改性外表面区域 34(附图 2B)。然后在表面改性区域 34 上可形成 Al_2O_3 TGO 氧化层 38，并且也可用传统技术沉积陶瓷外涂层。但是，由于超级合金基底 30 中的过渡金属也存在于表面改性区域 34，很难精确控制表层区域 34 的组分及相结构以提供改善 TGO 氧化层 38 的附着性的最佳特性。Rickerby 等人进一步建议该镀铂及热处理工序可以包括在铂-富集表层结合达到 0.8 重量%的 Hf 或 Y，但是没有提供获得该表层成分的具体沉积方法或填充物成分。

美国公开文本 No. 2004/0229075 A1 描述了适合于结合层应用的合金成分。合金包括相对浓度的 Pt 族金属、Ni 和 Al 以提供 $\gamma + \gamma'$ 相结构，其中 γ 是指固溶体 Ni 相并且 γ' 是指固溶体 Ni₃Al 相。在这些合金中，存在 Pt-族金

属，Ni 和 Al，并且限制相对于 Ni 和 Pt-族金属浓度的 Al 浓度，使得合金实质上不包含 β -NiAl 相。这些合金示于图 3 的区域 A 中。

在共同待审的 '649 申请中，三元 Ni-Al-Pt 合金优选含有少于约 23 at% 的 Al，约 10 at% 至约 30 at% 优选 Pt 的 Pt-族金属，以及剩余的 Ni。其他的活性元素例如 Hf、Y、La、Ce 和 Zr 或其组合，可以任选地加入或存在于三元 Pt-族金属改性的 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金和/或改进其性质。这些活性元素的添加趋于稳定 γ' 相。因此，如果将足够的活性金属添加到组分中，所得到的相结构可能是占优势的 γ' 或单独的 γ' 。Pt-族改性的 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金与传统的 β -NiAl-基合金相比显出对活性元素的优良的溶性，并且在 '075 公开文本中，活性元素可以以高达约 2 at% (~4 重量%) 的浓度添加到 γ + γ' 合金中。优选的活性元素是 Hf。此外，其他典型的超级合金基底成分，诸如，举例来说 Cr、Co、Mo、Ta 和 Re 及其组合，可以以任意浓度任选地添加到或存在于 Pt-族金属改性的 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金中，达到 γ + γ' 相结构占优势的范围。

Pt-族金属改性的合金具有 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 相结构，该相结构可以与传统的 Ni-基超级合金基底的 γ + γ' 微结构化学、物理及机械相容。由这些合金配方的防护涂层具有的热膨胀系数 (CTE)，与 β -NiAl-基涂层的 CTE 相比，与 Ni-基超级合金的 CTE 更相容。在高温机械系统中，在由机械部件操作的重复及严格的热循环期间，前者提供了增强的涂层稳定性。

当热氧化时，Pt-族金属改性的 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金涂层以与传统 β -NiAl-Pt 结合层系统生成的热生长氧化层相当或更慢的速率生成 α -Al₂O₃ 氧化层，并且这为 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金组分提供了优良的抗氧化性能。当 Pt-金属改性的 γ + γ' 合金用活性元素诸如 Hf 来进一步改性，并且作为涂层施用于超级合金基底上时，TGO 氧化层的生长甚至比没有 Hf 添加物的相当的涂层组分更慢。在延长热暴露后，TGO 氧化层与由传统 β -NiAl-Pt 涂层形成的

氧化层相比，进一步表现出更加平坦并增强了在涂层上的附着力。

此外，具有足够的 Pt 含量，在 Pt-族金属改性的 K-Ni + K'-Ni₃Al 合金中 Al 的热力学活性可以降低到低于 Al 在 Ni-基超级合金基底中热力学活性的水平。当这样的 Pt-族金属改性的 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 合金涂层施用于超级合金基底时，这种热力学活性的改变会导致 Al 从超级合金基底向涂层内扩散其浓度梯度。这种“上坡扩散”减少和/或实质上消除了从涂层中耗竭 Al。这就降低了氧化层中的剥落，增加了涂层与氧化层的长期稳定性，并会极大地增强热障涂层系统的可靠性和耐久性。

Pt-族金属改性的 K-Ni + K'-Ni₃Al 合金可以通过任何已知的方法，包括例如等离子体喷涂、化学气相沉积 (CVD)、物理气相沉积 (PVD) 以及溅射，施加于超级合金基底上，以产生涂层并形成耐热物品。这种沉积步骤通常在有限或最小限度的氧化条件下进行。

如之前所述，当 '075 公开文本中所描述的 Pt-族金属改性的 $\gamma + \gamma'$ 合金，与其他活性元素诸如 Hf 配方并作为涂层施用于超级合金基底上时，TGO 氧化层的生长甚至比没有 Hf 添加物的相似的涂层组分更慢。在延长热暴露后，与由传统的 β -NiAl-Pt 结合涂料形成的氧化层相比，TGO 氧化层进一步表现出更加平坦并且增强了在涂层上的附着性。这样，'075 公开文本中所描述的在 Pt-金属改性的 $\gamma + \gamma'$ 合金中包含活性元素是非常需要的。

发明内容

如上所述，Rickerby 等人建议，可以将活性元素以至多 0.8 重量%的水平添加到 Pt-金属改性的 $\gamma + \gamma'$ 合金中，但是已经证明提供具有所需活性元素浓度的表层是非常困难的。其原因在于诸如 Hf 的活性元素几乎完全划分为 γ' 相迫使在表面富集 Hf 的沉积过程中 γ' 成为主相。

一方面，本发明涉及一种制备抗氧化物品的方法，该方法包括(a)将 Pt

族金属层沉积到基底上以形成镀铂基底；并且(b)在镀铂基层上沉积选自由 Hf、Y、La、Ce 和 Zr 及其组合所组成的组的活性元素以在其上形成表面改性区域，其中表面改性区域含有相对浓度的 Pt 族金属、Ni、Al 以及活性元素以提供 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 相结构。

在该方法的优选实施方式中，表面改性区域含有大于 0.8 重量%且小于 5 重量%的活性元素。优选的活性元素是 Hf。

另一方面，本发明涉及一种制备耐温物品的方法，该方法包括(a)将 Pt 层沉积在超级合金基底上以形成镀铂基底；(b)热处理该镀铂基底；以及(c)从填充物到镀铂基底上沉积以在其上形成表面改性区域，其中填充物含有足够量的 Hf，使表面改性区域包括相对浓度的 Pt、Ni、Hf 和 Al 以提供 γ -Ni+ γ' -Ni₃Al 相结构，且其中表面改性区域包括大于 0.8 重量%且小于 5 重量%的 Hf。

另一方面，本发明涉及一种耐热物品，该物品包括具有含有选自由 Hf、Y、La、Ce 和 Zr 及其组合的活性元素的表面区域的超级合金，其中表面区域包括相对浓度的 Pt-族金属、Ni、Al 以及活性元素以提供 K-Ni + K'Ni₃Al 相结构。

本文所述的 Pt+活性元素-改性的 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 涂层与传统的含有 β -NiAl 的涂层相比具有很多优点，这些优点包括(1) 依照相结构和热膨胀性能与 Ni-基超级合金基底的相容性；(2) 在涂层中或在涂层/基底相互扩散地带（即，形成易碎的拓扑密堆（TCP）相，例如 Σ ）没有限制相变的性能（即， β 至马氏体或 γ' 的不稳定作用）；(3) 存在 Al 从基底到涂层向上扩散其浓度梯度的化学驱动力；(4) 并且部分地由于存在 0.8-5 重量%优选活性元素的含量，异常低的 TGO 氧化层生长动力学。除此之外的其他优点是 Pt+活性金属-改性的 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 涂层不必像传统的含有 β -NiAl 的涂层一样厚，以提供性能的优点。

根据附图和下面的描述阐明本发明的一个或更多实施方式。本发明的其它特征、目的和优点将从描述、附图并从权利要求书中一目了然。

附图说明

图 1 是具有热障涂层的金属物品的截面图。

图 2A 是在热处理前，涂覆 Pt 层的金属物品的截面图。

图 2B 是图 2A 的金属物品超级合金基底热处理并且施用传统热障涂层后的截面图。

图 3 是 1100°C Ni-Al-Pt 相图的一部分，该图显示了本发明 Pt 金属改性的 K-Ni + K'-Ni₃Al 合金组分的实施方式。

图 4 是包括 Pt-金属族层的金属物品的截面图。

图 5 是包括具有用活性金属富集的表面改性区域的 Pt-金属族层的金属物品的截面图。

图 6 是具有热障涂层的图 5 金属物品的截面图。

图 7A 和 7B 是通过热处理具有不同厚度的 Pt-层的 CMSX-4 超级合金基底得到的 Pt-改性的 K-Ni+K'-Ni₃Al 涂层的截面图。

图 8A、8B 和 8C 是通过改变化学气相沉积填充物中的 Al 的含量所得到的 Pt-改性的 K-Ni+K'-Ni₃Al 涂层的截面图。

图 9A 和 9B 是显示了 Pt-改性的 K-Ni+K'-Ni₃Al 涂层上热处理温度效果的截面图。

图 10 是显示 CMSX-4 超级合金基底上 Ni₂₂Al₃₀Pt 合金涂层的氧化状态的图。

图 11 是在 CMSX-4 超级合金基底上活性金属改性的 K-Ni+K'-Ni₃Al 涂层的截面图。

图 12 是在 CMSX-10 超级合金基底上活性金属改性的 K-Ni+K'-Ni₃Al 涂

层的截面图。

图 13 是显示在 1150°C 时活性金属改性的 K-Ni+K'-Ni₃Al 涂层的氧化物剥落的图。

图 14 是 Rene-N5 超级合金基底上活性金属改性的 K-Ni+K'-Ni₃Al 涂层的截面图。

图 15 是图 14 涂层的 EPMA 分析图。

在各附图中，相同的附图标记表示相同的部件。

具体实施方式

一方面，本发明涉及一种在基底，通常是超级合金基底上包含抗氧化区域的抗氧化物品的制备方法。抗氧化合金层包括含有相对浓度的 Pt-族金属、Ni、Al 以及活性元素的改性 K-Ni+K'-Ni₃Al 合金，这样得到 K-Ni+K'-Ni₃Al 相结构；尽管，特定元素的稳定效果可能会导致 γ' -Ni₃Al 成为单独相。在该合金中，限制了相对于 Ni，Pt-族金属以及活性元素浓度的 Al 的浓度，使得在合金中没有主要的 θ -NiAl 相存在，优选没有 θ -NiAl 相存在，并且 K-Ni+K'-Ni₃Al 相结构占优势。

抗氧化区域中的活性元素趋于不氧化尽管其氧化物比 Al₂O₃ 更稳定。当不被任何理论限制时，很明显是因为 Pt 产生了降低了 γ -Ni + γ' -Ni₃Al 中 Hf 和 Zr 的热力学活性的效果。在基底表面上可以形成抗氧化区域赋予基底抗氧化和抗高温退化的性能。

参见图 4，典型的高温物品 100 包括 Ni 或 Co-基超级合金基底 102。任何传统的 Ni 或 Co-基超级合金都可以用作基底 102，例如包括从 Martin-Marietta 公司、Bethesda、MD 获得的商品名为 MAR-M 002 的超级合金；从 Cannon-Muskegon 公司、Muskegon、MI 获得的商品名为 CMSX-4, CMSX-10 等的超级合金。

再参见图 4, 该方法的第一步包括在基底上沉积 Pt-族金属层 104 以形成镀铂基底 103。Pt-族金属可以选自, 例如 Pt、Pd、Ir、Rh 和 Ru 或其组合。优选 Pt-族金属包括 Pt, 且特别优选 Pt。可以通过任何传统的技术沉积 Pt-族金属, 例如电沉积。Pt-族金属层 104 的厚度可以根据耐温物品 100 的应用在很宽范围内改变, 但通常为约 3Tm 至约 12Tm, ± 1 Tm, 且优选约为 6 Tm。优选 Pt 层平坦且紧密; 然而, 也允许一些粗糙和多孔。

当加热超级合金基底 102 上的 Pt-族金属层 104 时, 元素从基底 102 向 Pt-族金属区域 104 扩散。这种扩散可以持续到在 Pt-族金属区域 104 内 γ -Ni+ γ' -Ni₃Al 微结构占优势。因此, 优选在沉积 Pt 层之后热处理。作为例子, 可以在 1000-1200°C 热处理 1-3 小时。在此热处理步骤中, 发生了从超级合金基底 102 到 Pt-族金属层 104 的进一步扩散, 形成 Pt-改性的表层区域, 其中 γ' 是主相, 最优选是单独相。目前的实验数据表明, 诸如 Hf, Zr 等活性元素几乎单独分隔成 γ' 相。因此, 当 γ' 是区域 104 的 γ -Ni+ γ' -Ni₃Al 微结构中的主相时, 活性元素的添加物完全氧化的好处是最快速的且容易实现。

参见图 5, 将活性金属沉积在表面区域 104 上以形成富集活性金属的表面改性区域 106。合适的活性金属包括 Hf、Y、La、Ce 和 Zr 或其组合, 并且优选 Hf。可以通过任何传统的方法沉积活性金属, 这些方法包括物理气相沉积 (PVD) 方法, 诸如溅射和电子束直接气相沉积 (EBDVD), 以及化学气相沉积 (CVD) 方法, 诸如通过使用填充工艺 (pack process) 或在含有包括活性金属气体的腔室中沉积活性金属。优选的形成表面改性区域 106 的沉积工艺是填充或外填充工艺, 其中具有 Pt-族金属层 104 的基底 102 嵌入或在含有活性金属的填充物之上。

举例来说, 在固体渗金属处理 (pack cementation process) 中, 将包括 Pt-族金属层 104 的基底 102 嵌入粉末混合物中, 该混合物含有称作中间合金的或者纯的或者合金涂覆源材料, 作为活化剂的卤化物, 以及填充材料。

在沉积处理时，将填充物中的粉末加热至升高的沉积温度，产生含有活性金属的卤化物气体。当将 Pt-族金属层 104 暴露于含活性金属的气体中时，气体与层 104 反应，并且活性金属沉积在层 104 上形成扩散涂层，此处指的是表面改性区域 106。

表面改性区域 106 的组分直接取决于填充物中粉末的组合物。填充物粉末组合物优选含有填料、活化剂及中间合金源以及许多可能的组分。然而，填充物粉末组合物应当含有足够量的中间合金源，使得活性金属沉积在 Pt-族金属层 104 上并且形成具有需要浓度的活性金属的表面改性区域 106。表面改性区域 106 优选包含平均达到约 5 重量%的活性金属，优选约 0.8 重量%至约 5 重量%，且最优选约 0.8 重量%至约 3 重量%。

为了得到区域 106 中活性金属的这些浓度，通常中间合金源包括至少约 1 重量%优选 Hf 的活性金属，并且以约 1 重量%至约 5 重量% Hf 的含量存在于填充物中，而最优选为 3 重量%的 Hf。含有一种或多种活性元素的盐可以是选择性的源，例如氯化铪。中间合金源可以任选地包括约 0.5 重量%至约 1 重量%的 Al 以提供 Pt-金属层 104 的表面富集。

填充物粉末组合物还含有约 0.5 重量%至约 4 重量%，优选约 1 重量%的卤化物盐活化剂。卤化物盐可以在很大程度上变化，而优选铵的卤化物例如氯化铵和氟化铵。

通常大约 94 重量%的填充物粉末组合物的平衡物是填料，该填料可以防止在沉积过程中填充物烧结并防止无力支持基底。填料通常是最低限度活性的氧化物粉末。此外，氧化物粉末可以广泛的改变，而优选诸如氧化铝，二氧化硅，氧化钇和氧化锆的化合物，并且特别优选氧化铝 (Al_2O_3) 以提供到 Pt-金属层 104 上的另外的 Al 表面富集。

将填充物粉末组合物加热到约 650°C 至约 1100°C，优选小于约 800°C，最优选约 750°C 持续一段时间以便足以制造具有所需厚度和活性金属浓度梯

度的表面改性区域 106。沉积时间通常为约 0.5 小时至约 5 小时，优选约 1 小时。

由于将填充物组合物中的活性金属以及其他金属沉积在 Pt-金属层 104 上，因此在层 104 的表面发生扩散混合以形成表面改性区域 106。活性金属，优选 Hf，还有填充物中其他任何金属如 Al，扩散并混合以形成 Al-富集的 Pt+活性金属改性的 $K-Ni+K'-Ni_3Al$ 表面区域 106。该表面-改性区域 106 因此从填充物中富集金属。在表面-改性区域 106 内，活性金属的浓度在表面 107 最大，并在层 106 的厚度上逐渐减少，因此形成了横贯层 106 厚度的活性金属浓度梯度。

表面改性区域 106 通常厚为约 $5T_m$ 至约 $50T_m$ ，优选约 $20T_m$ 。在最初的 $20T_m$ 上，表面改性区域 106 具有含有至少约 1 重量%的活性金属优选 Hf 的组合物，通常为约 1 重量%的 Hf 至约 3 重量%的 Hf。

在沉积过程期间及之后，除了从表面改性区域 106 到 Pt-族金属层 104 的内部扩散之外，金属还从超级合金基底 102 到 Pt-族金属层 104 外部扩散，并进一步扩散到表面改性区域 106。例如，诸如 CMSX-4 的超级合金基底 102 名义上含有至少约 12at%的 Al。在基底中的 Al 扩散至 Pt-族金属层 104 并扩散至表面改性区域 106。此外，来自超级合金基底中的其他元素，例如 Cr、Co、Mn、Ta 和 Re 可能从超级合金基底 102 向外扩散到 Pt-族金属层 104，接下来至表面改性区域 106。进一步，如果填料中含有其他的金属例如 Al，然后扩散入表面改性区域 106 内。另外，如果填充物中含有诸如 Al 的其它金属，与活性金属层一起沉积的 Al 可能会向内扩散至表面改性区域 106 内并扩散至 Pt-族金属层 104 内。

填充物组合物的选择考虑到这些向外和向内扩散的混合行为，并且当各种金属可能存在于表面改性区域 106 内时，优选控制关于 Pt-族金属、Ni 和活性元素的区域 106 内的 Al 含量，使得产生 $K-Ni+K'-Ni_3Al$ 相结构，而

$K'-Ni_3Al$ 成为主要的甚至是单独的相，这是非常重要的。在区域 106 中，限制关于 Ni、Pt-族金属和活性元素的浓度的 Al 浓度，使得在该区域中实质上没有 $\theta-NiAl$ 相结构存在，优选没有 $\theta-Ni+K'-Ni_3Al$ 相结构存在，并且 $K-Ni+K'-Ni_3Al$ 相结构占优势。

作为广泛扩散混合的结果，在填充物组合物中作为中间合金源的金属 Al 的量优选维持在很低水平，约小于 1 重量%。甚至已发现用含有 0 重量%的 Al 的中间合金源制造 $K-Ni+K'-Ni_3Al$ 相，特别是如果填充材料包含至少一些 Al_2O_3 粉末。表面改性区域 106 中 Al 的主要源可以是超级合金基底 102，而不是填充物。特别是 Al 和 Pt 之间的化学相互作用使得由于 Al 而存在很强的驱动力，以从基底 102 扩散到 Pt-族金属层 104 内并进一步扩散到表面改性区域 106 内。填充物组合物中金属 Al 的浓度大于约 1 重量%一般会导导致表面改性区域 106 中 $\theta-NiAl$ 相的形成，并且通常会导致其中 W-富集 TCP 沉淀物的形成。

Pt-族金属层 104 的厚度对物品 100 中的扩散混合行为以及表面改性区域 106 的组合物也有影响。例如，如果 Pt-族金属层 104 具有约 $2T_m$ 的厚度，表面改性层 106 最可能会具有有主要 K 相的 Pt-族金属改性的 $K+K'$ 涂层，当 Pt-族金属层 104 的厚度超过 $4T_m$ ，通常在约 $4T_m$ 至约 $8T_m$ 之间时，将最可能具有有主要 K' 相的 Pt-族金属改性的 $K+K'$ 涂层。

固体渗金属处理的温度对表面改性层 106 的相结构也有影响。在较高温度下，尤其是当中间合金源含有 Al 粉时，与活性金属一起沉积的 Al 的量变得非常高，足以在表面改性区域 106 中生成不需要的 $\theta-NiAl$ 相。通常约为 $900^\circ C$ 的固体渗金属的温度导致形成 $\theta-NiAl$ 相。因此，为降低表面改性区域 106 中 $\theta-NiAl$ 相结构的形成，固体渗金属的温度应当优选保持在约小于 $800^\circ C$ ，优选约 $750^\circ C$ 。

在沉积过程之后，优选将物体 100 冷却至室温，尽管并不需要该冷却步

骤。

在表面-改性区域 106 形成后,可以任选的将物体 100 在约 900°C 至约 1200°C 温度下热处理约 6 小时以稳定表面改性层 200 的微结构。任选的热处理步骤可以在物体 100 冷却至室温之前进行。

参见图 6,可以使用传统的 PVD 方法将通常由部分稳定的氧化锆所组成的陶瓷层 202 任选地施用于表面改性区域 106 以形成陶瓷外涂层 204。适合的陶瓷外涂层例如可以从美国的 Chromalloy Gas Turbine Corp., Delaware 购得。沉积陶瓷外涂层 204 通常在包括氧气和例如氩的惰性气体的气氛中进行。在陶瓷沉积过程中氧气的存在使得表面-改性区域 106 上形成薄的氧化物氧化层 206 是不可避免的。热生长氧化物 (TGO) 层 206 包括氧化铝并通常为 I-Al₂O₃ 的附着层。结合层 106、TGO 层 206 以及陶瓷外涂层 204 在超级合金基底 102 上形成热障涂层 210。

本发明的优选实施方式将通过以下的实施例进行描述。

实施例 1

使用四-氨基铂磷酸氢盐溶液 ([Pt(NH₃)₄]HPO₄) 来制备电沉积液。超级合金基底是大约尺寸为 15×10×1 mm 的 CMSX-4。

超级合金基底样品通过用 SiC 纸磨削至 600-粗砂光洁度,接下来用下列步骤清洁。首先将该样品浸到蒸馏水中并用织物擦干。然后将该样品浸入 10 重量%的 HCl 溶液 2 分钟,再浸到蒸馏水中并用织物擦干。最后将该样品在丙酮中超声波清洗 5 分钟,接着浸到蒸馏水中。

制得的样品接下来立即电沉积。电沉积条件如下:

电流密度≈0.5A/dm²

温度≈95°C

pH≈10.5(用 NaOH 调节)

沉积时间=0.5 小时

阳极和阴极之间的距离 \approx 5cm

阳极：铂

阳极：阴极的表面积比 \approx 2

为了制得 Pt+Hf-改性的 K-Ni+K'-Ni₃Al 涂层，其中 K'是主相，确定由 Hf 粉末和有/没有 Al 粉末所组成的填充物。在填充物中使用非 Al 粉末的原因在于，由于 Pt 降低了在 K 和 K'相结构中 Al 的化学活性，来自超级合金基底的 Al 会向外扩散至 Pt-富集的表面。

使用 750°C 或 800°C 的填充物沉积温度以及含量约为 1 重量%的 NH₄Cl 活化剂，发现可以得到 Pt+Hf-改性的涂层。下面将讨论具体试验参数对微结构以及 Pt+Hf-改性涂层的组分的作用。

电沉积 Pt 层的厚度

通过热处理 Pt-涂覆的样品，通过向内的 Pt 和向外的 Al+Ni 扩散，可以得到简单的 Pt-改性的涂层。已经发现沉积的 Pt 层厚度影响涂层的微结构，组分以及 K 和 K'的相对比例。图 7 显示了通过热处理具有不同电沉积 Pt-层厚度的 CMSX-4 样品所得到的涂层。参见图 7A，可以看出薄的 Pt 层（大约 2 μ m）产生 K 是主相的 Pt-改性的 K 和 K'涂层。相反，如图 7B 所示，由厚的 Pt 层（大约 7 μ m）形成的 K'是主相的 Pt-改性的 K 和 K'涂层。

填充物中的 Al 含量

填充物中铝粉的量将会影响铝进入基底的程度。CMSX-4 名义上含有约 12at%的 Al，它也会在热处理过程中向外扩散到 Pt-富集的表面。从而，认为通过固体渗金属方法只需要少量的 Al 即可得到具有约 22at%的 Al 的涂层。

图 8 显示了由于填充物中两种略微不同的 Al 粉含量而产生的固体渗金属。涂覆方法包括电沉积 Pt 层（ \sim 5 μ m），在 800°C 下镀铝 1 小时，然后在 1100°C 下热处理 1 小时。如图 8A 所示，可以发现填充物中 0.5 重量%的 Al 足够

生成具有约 24at% 的 Al 的 K' 涂层。参见图 8B, 1 重量% 的 Al 会产生涂层中的 θ -NiAl 相结构。应当注意的是, 高的 Al 的引入会导致在涂层/合金界面附近 W-富集 TCP 沉淀物的形成。

还发现在进一步用不含 Al 粉、仍含有 Al_2O_3 粉末的填充物中被处理的 Pt-涂覆的 CMSX-4 基底, 会形成 Pt-改性的 K'-基表层。图 8C 显示了在含有 Hf(5 重量%) 和 Al_2O_3 粉末的填充物中, 在 800°C 下固体渗金属 1 小时后的涂层。可看出得到的涂层结构与图 7B 所显示的非常类似, 图 7B 在填充物涂层方法上有所不同, 填充物中仅存在 0.5 重量% 的 Al。

填充物中 Hf 的含量

已知 Hf 隔出 K' 相, 并且在填充物中最终必须存在严格的 Hf 含量以得到足够高的 Hf 沉积速率。从该研究中发现, 填充物中 5 重量% 的 Hf 导致了 K+K' 涂层 (见图 8C) 中可检测的 Hf 含量 (约为 0.3at%)。含有约 1at.% Hf 的 K'-基涂层可以通过控制镀 Hf (hafnizing) 条件进行沉积。

固体渗金属方法的温度

温度是确定 Al 沉积程度的因素。在较高温度下并在填充物中使用 ~1 重量% 的 Al, 对于不需要的 (从获得的 K+K' 涂层的立场) θ -NiAl 的形成, Al 的供应变得非常高。约为 ~900°C 的镀铝温度导致密集的 θ -NiAl 的形成, 这难以用热处理转换到 K' 相, 例如在 1100°C 下热处理 1-4 天。图 9 显示了在 1100°C (附图 9A) 或 1150°C (附图 9B) 下热处理 1 小时后, 在 CMSX-4 样品上得到的 Pt-改性的 θ -NiAl 涂层。首先将样品电沉积 ~5 μm 的 Pt 层, 接着填充镀铝 (3 重量% 的 Hf、1 重量% 的 Al、1 重量% 的 NH_4Cl 以及平衡量的 Al_2O_3), 并且然后最终热处理。已经发现进一步的热处理会导致在中间扩散地带大量的 W-富集沉淀物。另外, θ 继续进一步热处理。因此, 为避免获得 θ 相, 镀铝或镀 Hf 的温度应当优选保持在 800°C 以下。

实施例 2

参见图 10, Ni-Al-Pt 合金薄层 (约 60 微米) 扩散结合到 CMSX-4 超级合金基底上。可以看到该涂层具有优良的抗氧化性, 以及对超级合金基底的优良相容性。

实施例 3

图 11-12 显示了在两个不同的合金基底, CMSX-4(图 11) 以及 CMSX-10(图 12) 上的活性金属改性的 Ni-Al-Pt 涂层。涂层在相互扩散地带具有最小的拓扑密堆 (tcp) 相形成 (即, 涂层向基合金过渡带)。

实施例 4

图 13 显示了通过使用具有提高的活性金属浓度的活性金属改性的 Ni-Al-Pt 涂层可以得到优良的抗氧化性能。该图比较了 β -NiAl 涂层, 具有 0.01at% Hf (RR) 的活性金属改性的 Ni-Al-Pt 涂层以及具有含 0.5at% Hf 的活性金属改性的 Ni-Al-Pt 涂层 (ISU) 的涂层。相比 β -NiAl 涂层的约 50 次循环以及 RR 涂层的 100 次循环而言, 涂层 ISU 抵抗剥落超过 1000 次循环。

实施例 5

图 14 显示了施用于 Ni-基 Rene-N5 超级合金基底上的根据本发明实施方式的活性金属改性的 Ni-Al-Pt 涂层。图 15 显示了使用电子探针微量分析 (EPMA) 测得的通过图 14 涂层的组合物轮廓。图 15 的 EPMA 曲线显示了 Hf 在涂层表面显著富集。

在此已经描述了本发明的一些实施方式。然而, 在不脱离本发明的精神和范围可以进行各种修改是可以理解的。因此, 其他的实施方式也在下列权利要求的范围之内。

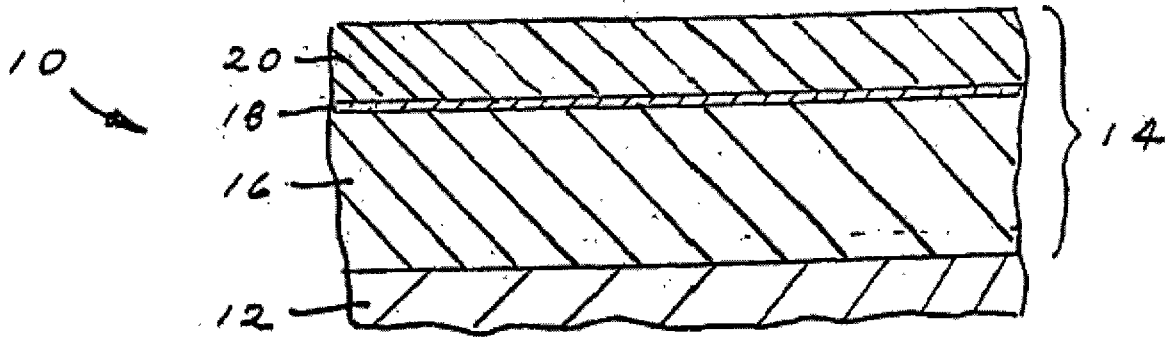


图 1

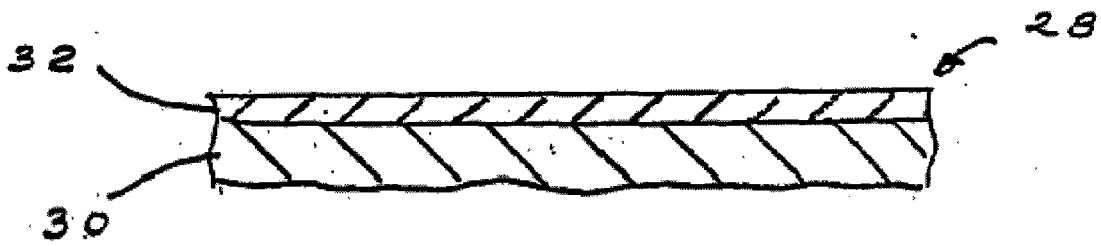


图 2A

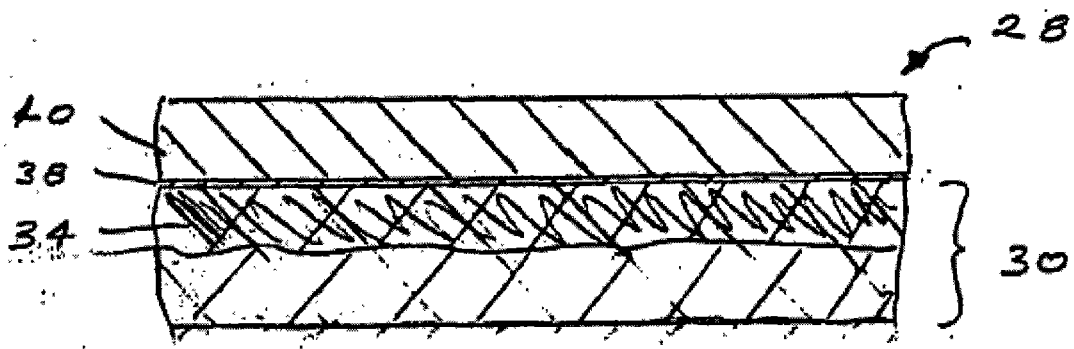


图 2B

部分 1100°C Ni-Al-Pt 相图

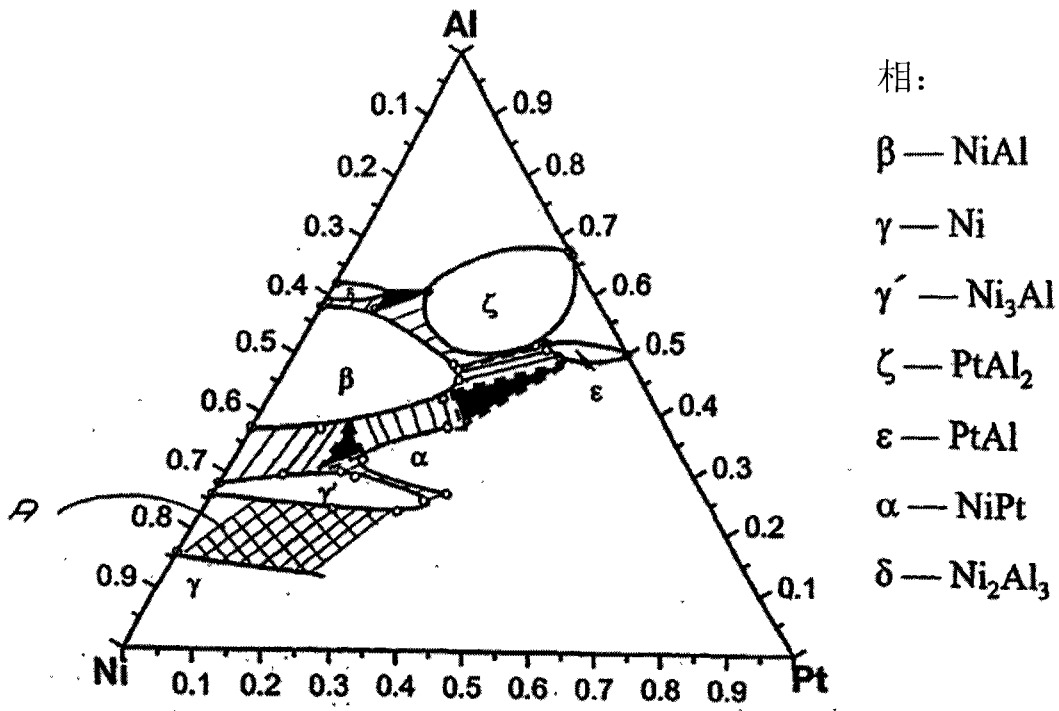


图 3

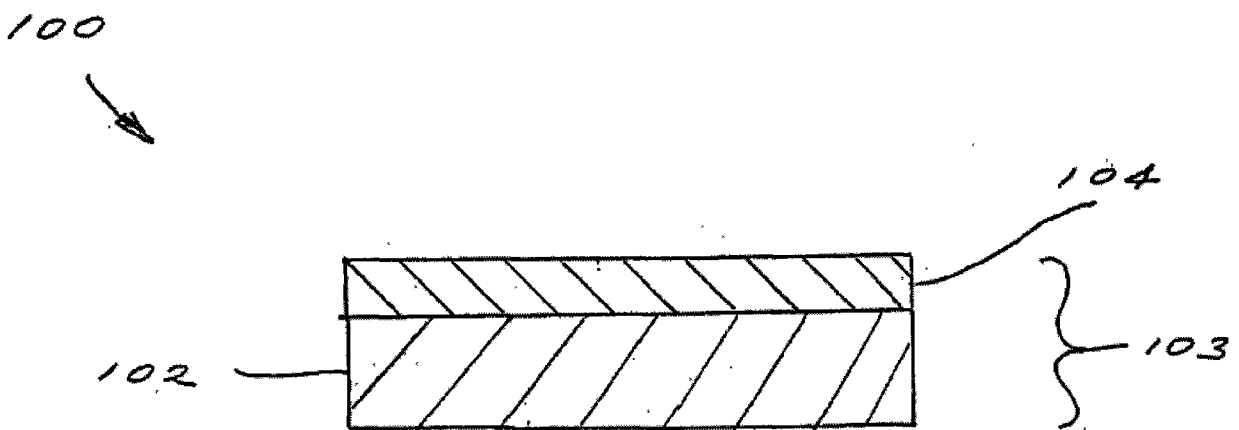


图 4

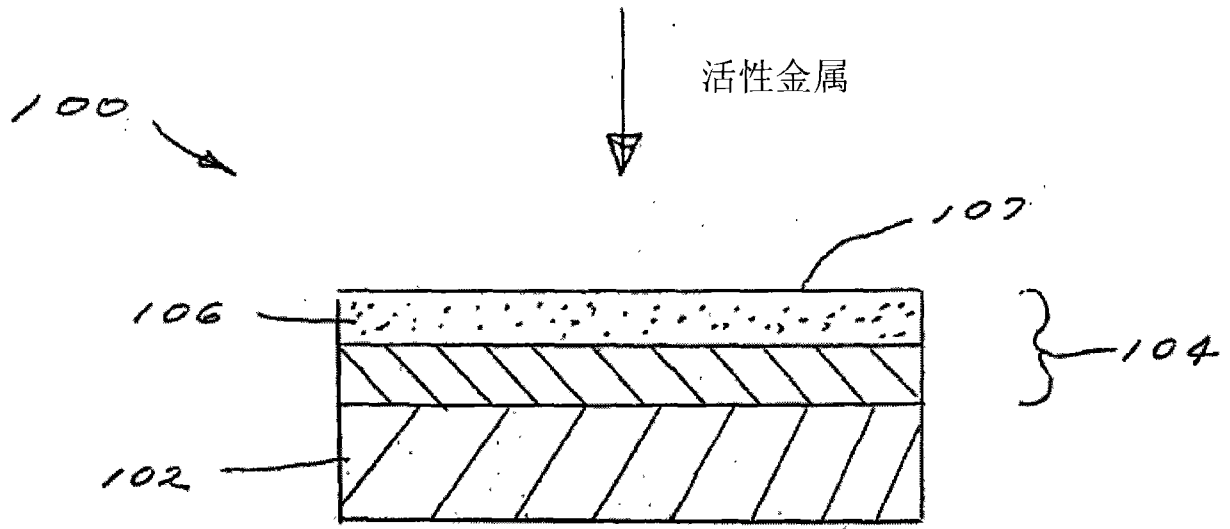


图 5

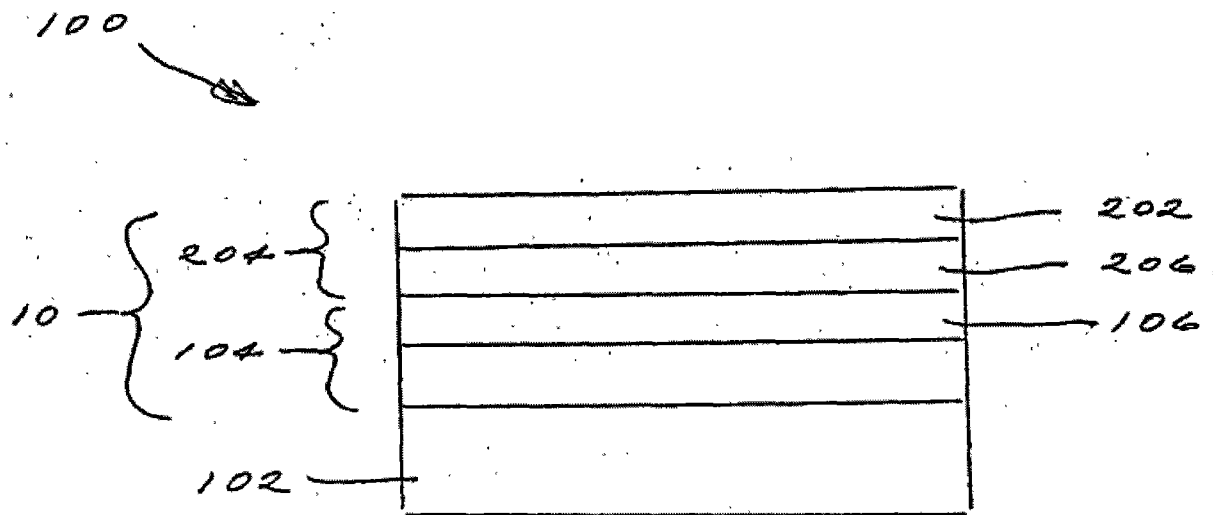
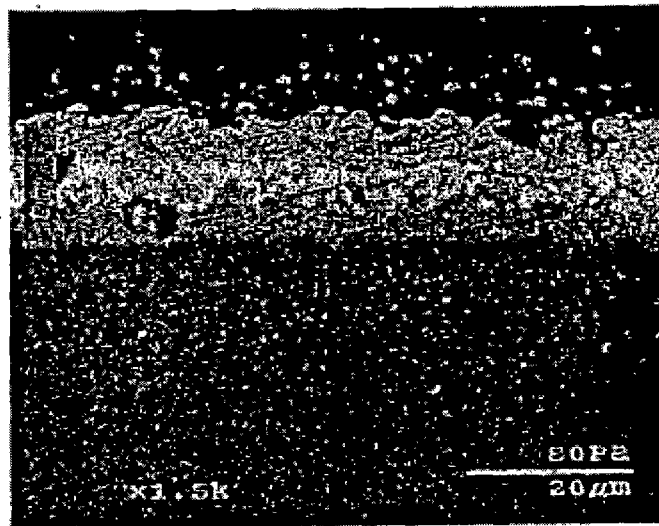
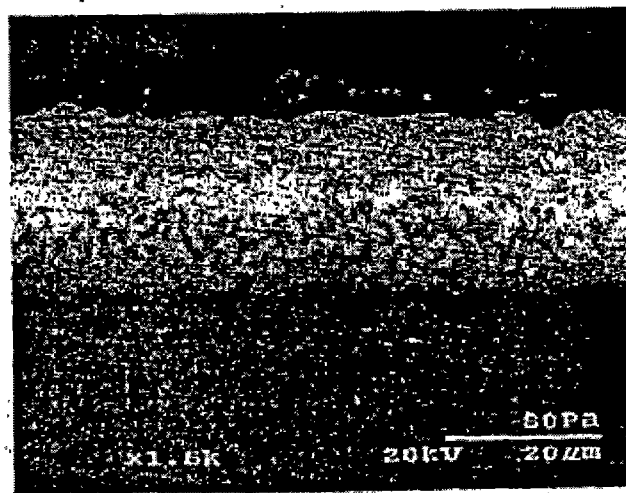


图 6



(a) $\sim 2\mu\text{m}$ 电沉积的 Pt 层

图 7A



(b) $\sim 7\mu\text{m}$ 电沉积的 Pt 层

图 7B

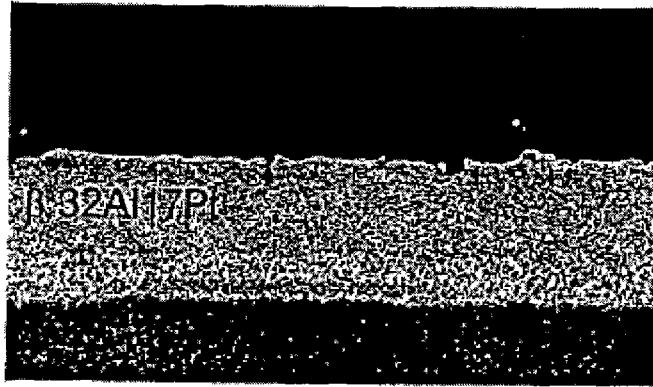


图 8A

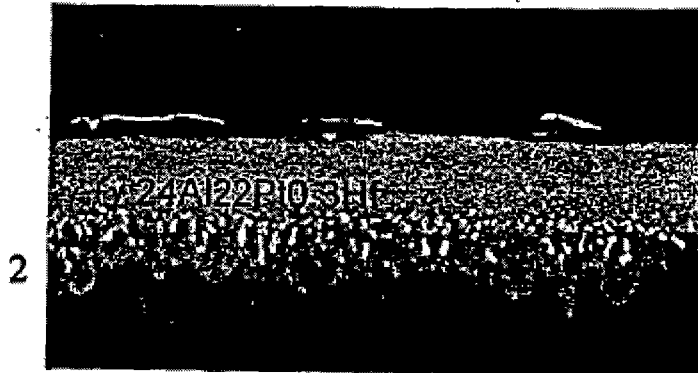
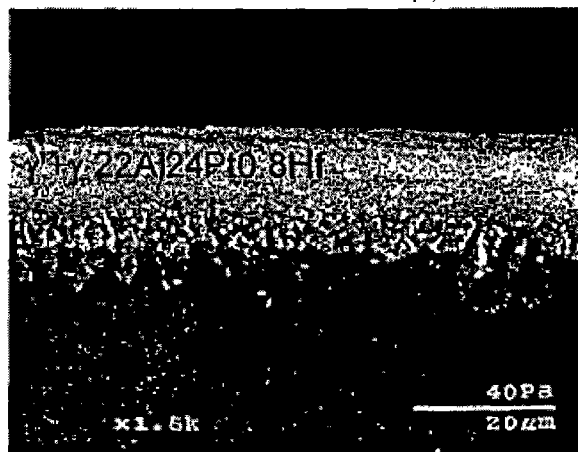
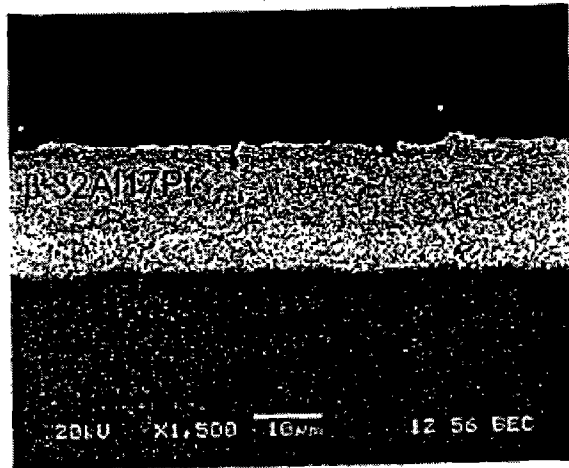


图 8B

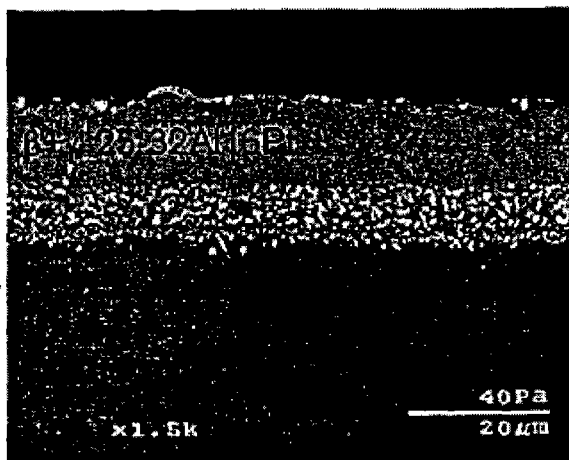


8C



(a) 在 1100°C 下 1 小时热处理

图 9A



(b) 在 1150°C 下 1 小时热处理

图 9B

1150°C下 10 小时的涂覆 CMSX-4 的氧化结果

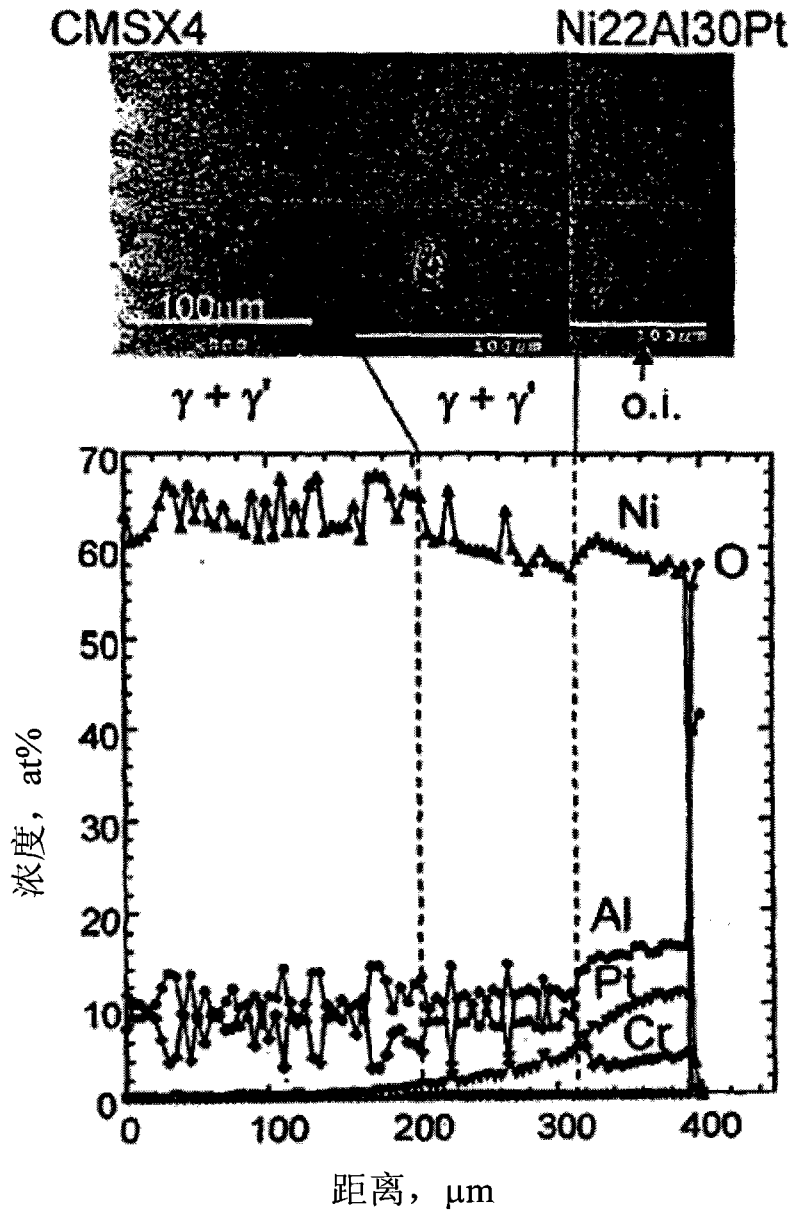


图 10

Pt+Hf 改性 γ -Ni + γ' 涂层在 CMSX-4 上的沉积

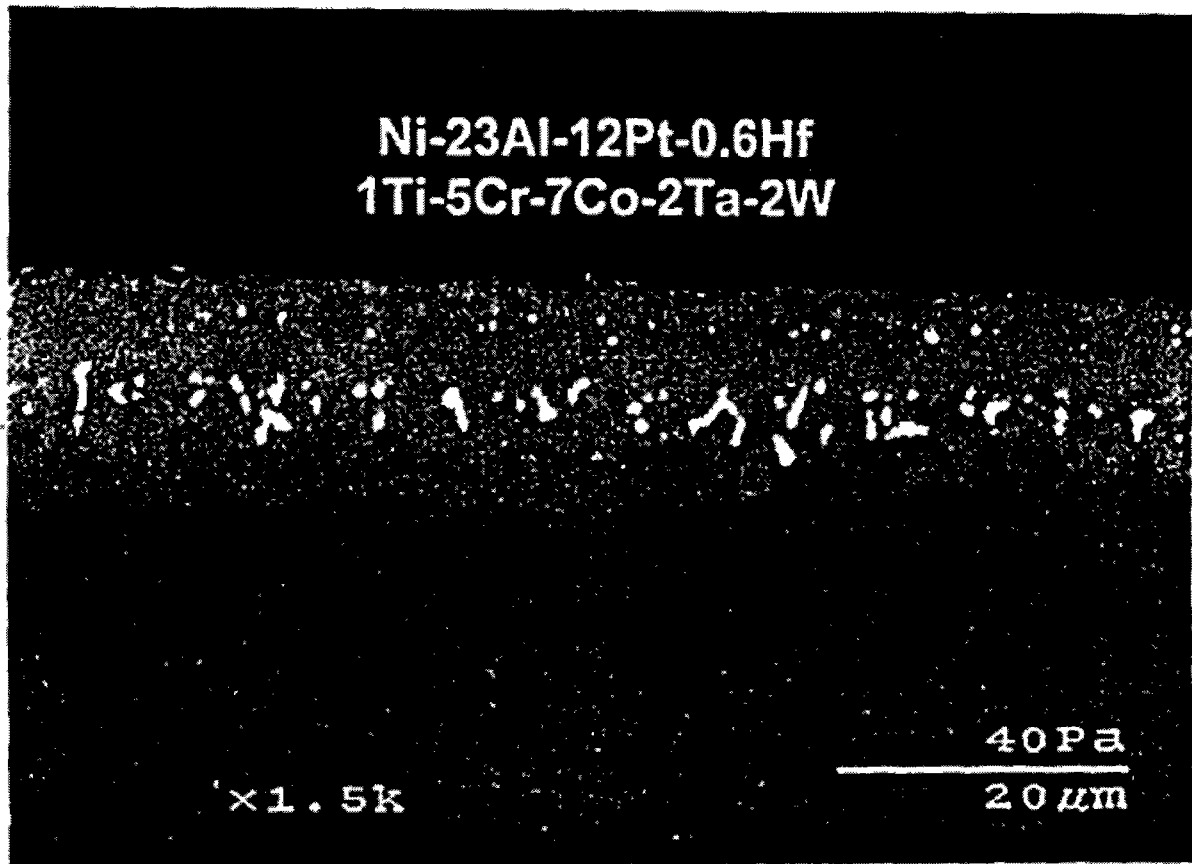


图 11

在 CMSX-10 上的 NiAlPtHf 涂层

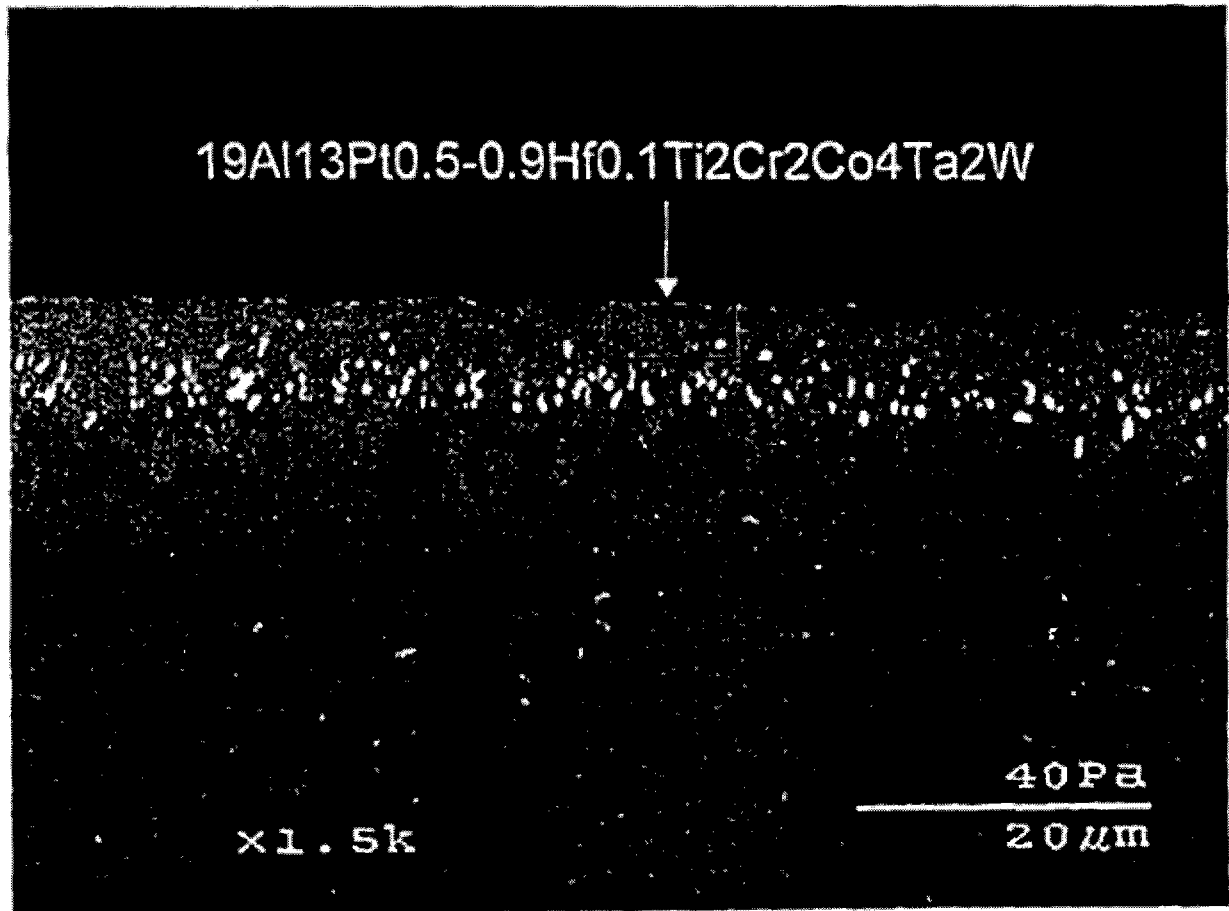


图 12

在 1150°C 下 1 小时的循环中不同涂层的氧化剥落
(基于 50% 的剥落氧化层区域不合格)

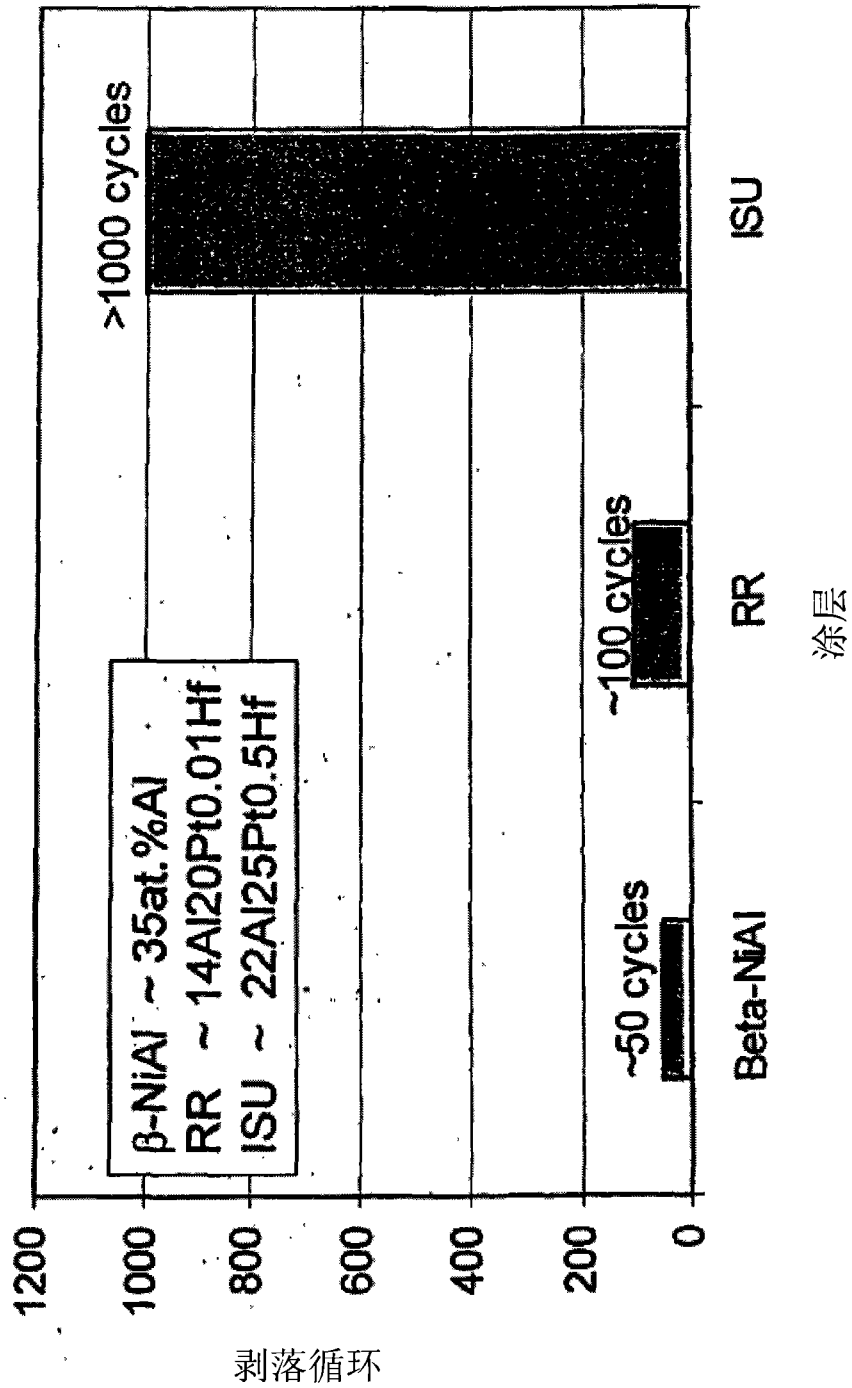


图 13

在 Rene-R5 针上的 ISU 涂层

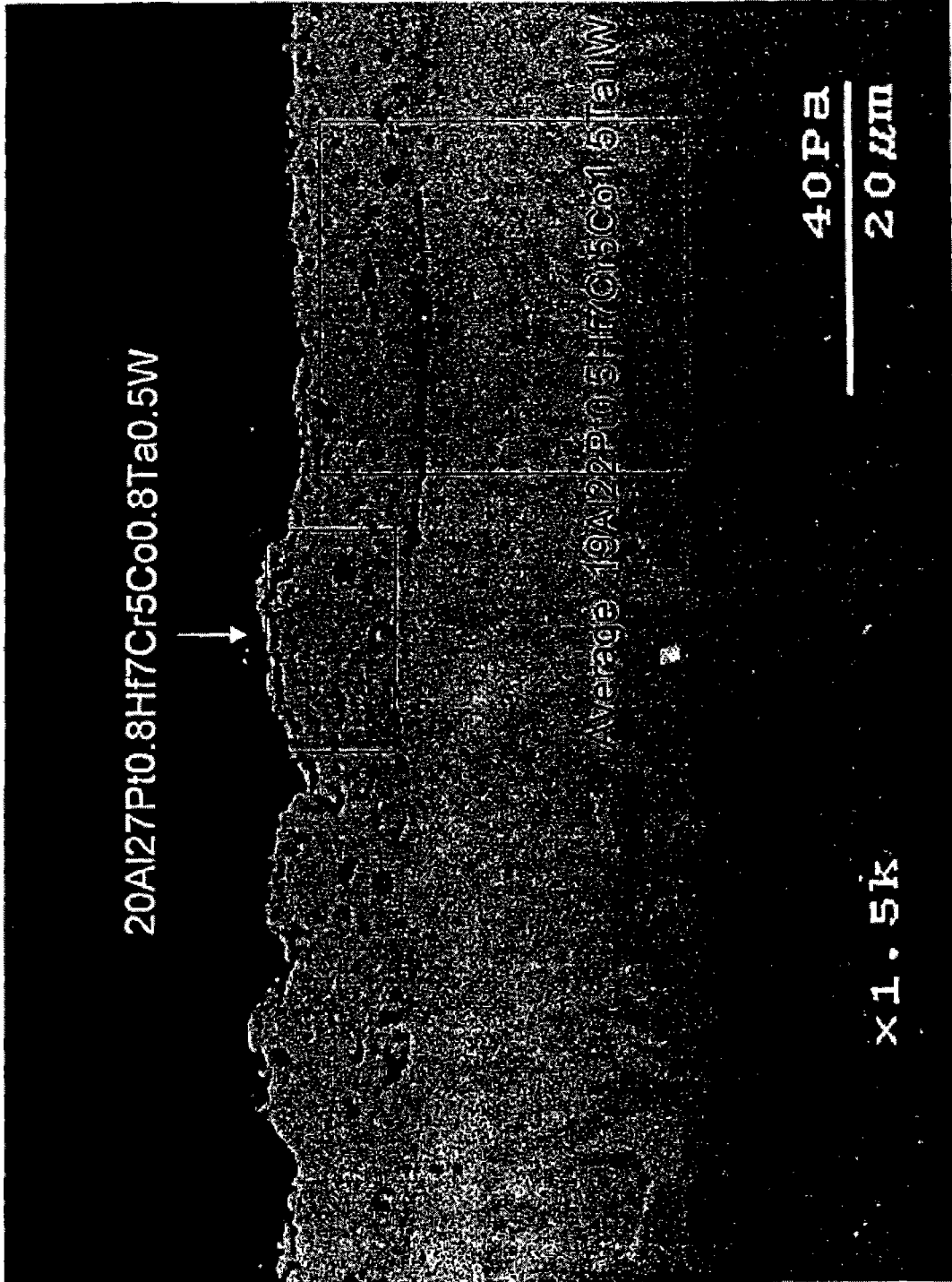


图 14

在 Rene-R5 针上 ISU 涂层的 EPMA 结果

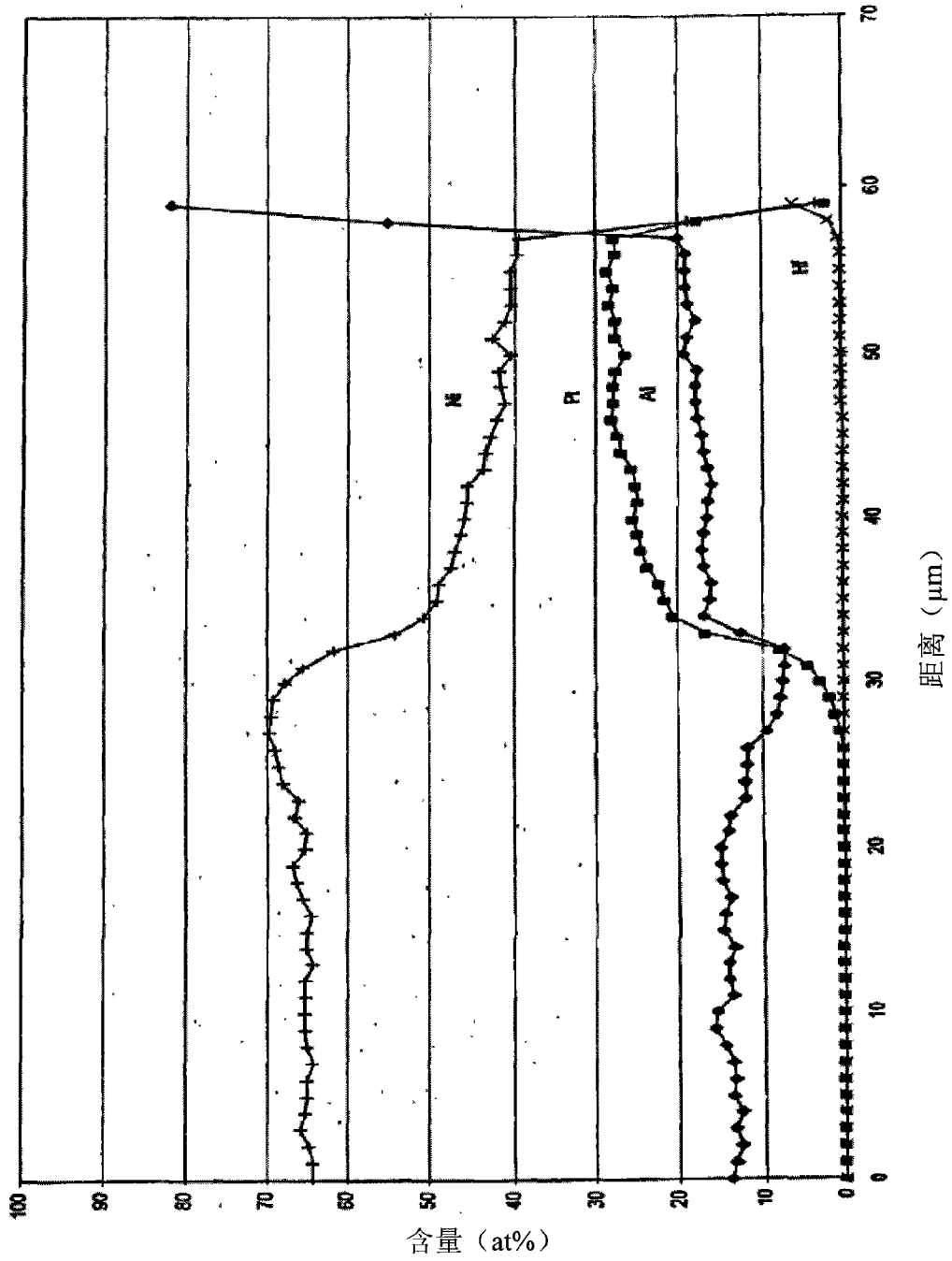


图 15