



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114000086 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 01

(21) 申请号 202111315817.4

(22) 申请日 2021.11.08

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650000 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72) 发明人 种晓宇 余威 许耿森 冯晶
郑奇 周云轩

(74) 专利代理机构 重庆强大凯创专利代理事务
所(普通合伙) 50217

代理人 伍琴琴

(51) Int. Cl.

G23C 4/073 (2016.01)

G23C 4/134 (2016.01)

G22C 5/04 (2006.01)

B22F 9/08 (2006.01)

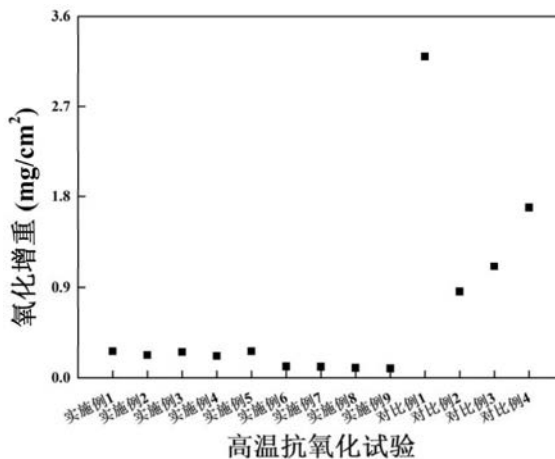
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层及其制备方法,涉及热障涂层技术领域,其技术方案要点是:所述粘结层包括以下元素,以质量百分比计:6.8-9.2% Ir、0.0-21.0% Al、0.0-6.0% Cr、0.0-4.0% Ru、2.0-4.0% Hf、0.0-4.0% Zr、0.0-3.0% Ta、0.0-9.0% Ni、0.0-5.0% Co、0.0-1.0% 稀土元素,余量为Pt。稀土元素为Y、Ce、La、Th中的一种或几种。本发明中的新型铂铱基超高温多元合金粘结层材料可应用于航空航天设备中的热端部件,特别是航空发动机、火箭发动机和大型燃气轮机等各类超高温发动机高温部件,如叶片、喷管、喷嘴、喉衬、燃烧室内壁等的热障涂层粘结层,延长高温部件的使用寿命。



1. 一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层,其特征在于,所述粘结层由元素A、元素B和元素C组成,其中,元素A为Pt,元素B为Ir,元素C为Al、Cr、Ru、Hf、Zr、Ta、Ni、Co、稀土元素中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层,其特征在于,所述稀土元素为Y、Ce、La、Th中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层,其特征在于,所述粘结层包括以下元素,以质量百分比计:

6.8-9.2% Ir、0.0-21.0% Al、0.0-6.0% Cr、0.0-4.0% Ru、2.0-4.0% Hf、0.0-4.0% Zr、0.0-3.0% Ta、0.0-9.0% Ni、0.0-5.0% Co、0.0-1.0% 稀土元素,余量为Pt。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S100,合金成分选定与熔炼,得合金锭;

S200,雾化造粉,得合金粉末;

S300,涂层制备。

5. 根据权利要求4所述的一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层的制备方法,其特征在于,步骤S100具体包括如下步骤:

S110,按质量配比称取合金元素的原料粉末,进行配料;

S120,将称取合金元素的原料粉末按比例混合,并压制成块后在氩氛围下预烧;

S130,将预烧所得样品置于真空电弧熔炼炉中,真空电弧熔炼炉抽真空,充入氩气,采用非自耗钨电极在水冷铜坩埚中熔炼合金,得合金锭。

6. 根据权利要求5所述的一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层的制备方法,其特征在于,步骤S130中熔炼合金反复熔炼至少3次。

7. 根据权利要求5所述的一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层的制备方法,其特征在于,步骤S130中,充入氩气前先用熔融钛吸氧,且氩气纯度为99.9%以上。

8. 根据权利要求4所述的一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层的制备方法,其特征在于,步骤S200具体包括如下步骤:

S210,熔炼:将S100熔炼所得合金锭放入熔炼坩埚中进行熔炼,得合金液;

S220,气雾化:先将雾化室提前预热,然后将步骤S210熔炼所得合金液从熔炼坩埚中倒入雾化室内的泄漏坩埚中,通入高压气体冲击合金液流,使之雾化分散成液体颗粒;

S230,冷却:液体颗粒在飞行中经过冷却凝固后,形成球形和亚球形颗粒,得到不同粒径和不同形貌的合金粉末;

S240,筛分及分级:对制得的合金粉体进行筛选分离,得到所需的合金粉末。

9. 根据权利要求4所述的一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层的制备方法,其特征在于,步骤S300的具体方法为:将步骤S200所得合金粉末输送至等离子体焰流中,粉末颗粒在焰流中被迅速加热至熔融或半熔融状态并被加速,并撞击至基体表面形成涂层。

一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热障涂层技术领域,更具体地说,它涉及一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层及其制备方法。

背景技术

[0002] 热障涂层是大国重器热端部件的关键热防护手段,它沉积在耐高温金属或超合金的表面,热障涂层对于基底材料起到隔热作用,降低基底温度,能够显著提升高超音速飞行时装备耐受温度,使得用其制成的器件能在更高温度下运行,并且可以提高器件热效率达到60%以上,而且可以延长叶片寿命。目前实际应用的热障涂层均为双层结构:表层为陶瓷层,主要起隔热作用;内层为金属粘结层,主要起改善金属基体与陶瓷层之间的物理相容性、增强高温抗氧化性的作用。然而对推重比和飞行速度要求的进一步提高,燃气温度将达2000℃,涡轮叶片表面温度为1500℃左右,目前服役的YSZ陶瓷层由于1200℃以上相稳定性差和热导率偏高,导致其使用温度难以进一步提高。

[0003] 最新研究表明,镧系稀土钽酸盐具有低热导率、高热膨胀系数、高相稳定性的优点,而且显微组织存在铁弹畴显著提高热障涂层高温韧性,其应用在高温合金表面可以获得100-250℃的降温梯度,有望应用在1400-1600℃的高温环境中。但是到达粘结层的温度大概为1200-1300℃,现有金属粘结层主要为NiCoCrAlY涂层、Pt-Al涂层。NiCoCrAlY涂层由于Ni(1455℃)/Co(1495℃)熔点的限制,其服役温度极限为1150℃左右,难以在1300℃的环境下使用。Pt-Al涂层虽然具有良好的抗氧化性,但涂层和基体之间发生严重的元素扩散,主要包括涂层中的Al元素向基体扩散和基体中的难熔元素(W、Mo、Ta等)向涂层扩散。一方面在高温腐蚀环境中涂层中的Al元素向基体扩散,不仅会导致涂层中的Al元素快速损耗,最为重要的是向基体扩散的Al元素会破坏基体中的 γ/γ' 共格结构进而降低体系的高温力学性能;另一方面,基体中的难熔元素向涂层扩散,不可避免地析出TCP相,大大损伤涂层地高温力学性能。最终降低氧化膜地粘附性,加速涂层退化、褶皱,同时还会降低基体地高温力学性能。

[0004] 所以,现有的NiCoCrAl体系高温合金粘结层只能在1100℃以下工作,现有的Pt-Al涂层在1300℃以上使用环境中,虽然具有良好的抗氧化性,但涂层和基体之间发生容易严重的元素扩散,即目前尚无与稀土钽酸盐陶瓷层匹配的超高温合金粘结层材料。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层及其制备方法,降低涂层和基体之间的元素互相扩散,提高涂层高温强度和抗氧化性,使其可在1300℃以上的复杂环境中服役。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层,所述粘结层由元素

A、元素B和元素C组成,其中,元素A为Pt,元素B为Ir,元素C为Al、Cr、Ru、Hf、Zr、Ta、Ni、Co、稀土元素中的一种或几种。

[0008] 本发明的新型铂铱基多元高温合金粘结层的组成元素中,为保证铂铱基多元高温合金粘结层材料在1300度下具有优良的服役性能,同时大幅降低合金的生产成本,本发明对铂铱基多元高温合金粘结层材料的组元及成分进行严格的控制。粘接层各元素之间的协同作用原理如下:

[0009] Al元素主要用于生成 Al_2O_3 膜,提高涂层的抗氧化性能;Cr用于促进 Al_2O_3 膜的生成,同时提高涂层的耐热腐蚀能力;Pt可以抑制S在 Al_2O_3 与涂层界面析出,提高涂层的稳定性,提高涂层中Al的扩散速率,增强Al选择性氧化,提高涂层的抗氧化性,抑制涂层中的Al元素向基体扩散以及基体内的W、Mo等难熔金属向涂层扩散;Ir一方面是为了阻碍基体中的Ti、Ta、W、Hf和Ta等元素向涂层中扩散,另一方面Ir促进 Al_2O_3 膜的生成;Ru、Hf、Zr和Ta均为难熔金属,主要作为扩散障使用,减缓涂层和基体之间的互扩散,同时Zr和Hf通过钉扎作用来提高 Al_2O_3 膜的粘附性,降低涂层的氧化速率,延缓涂层的退化,提高涂层的抗蠕变性能、有效延缓涂层表面褶皱现象;Ni和Co主要用提高涂层的强度,避免涂层发生褶皱现象失效;活性金属是为了增加涂层和 Al_2O_3 膜之间的结合强度,包括Y、Ce、La、Th等元素。

[0010] 进一步,所述稀土元素为Y、Ce、La、Th中的一种或几种。稀土元素用以吸收合金中的氧并改善氧化膜与金属基底的附着强度,从而增加涂层与金属基底的结合强度和涂层抗氧化性能。

[0011] 进一步,所述粘结层包括以下元素,以质量百分比计:

[0012] 6.8-9.2%Ir、0.0-21.0%Al、0.0-6.0%Cr、0.0-4.0%Ru、2.0-4.0%Hf、0.0-4.0%Zr、0.0-3.0%Ta、0.0-9.0%Ni、0.0-5.0%Co、0.0-1.0%稀土元素,余量为Pt。

[0013] 由于稀土元素在合金中的固溶度较低,超过固溶度会在晶界处偏聚,大大损伤涂层的抗氧化和耐腐蚀性能,稀土元素的添加量不超过1%。Ir元素由于其本身具有较大的脆性,Ir元素过量会导致涂层的力学性能急剧降低,在设计过程中Ir元素的含量控制在10%以内;Hf、Zr和Ta为难熔金属,应控制其含量使之不产生有害的TCP相。由于Pt/Ir为贵金属元素,价格较高,在满足性能的要求下,使合金元素(Cr、Ru、Hf、Zr、Ta、Ni、Co)的含量尽可能地多,降低合金的成本。

[0014] 一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层的制备方法,包括如下步骤:

[0015] S100,合金成分选定与熔炼,得合金锭;合金成分及其含量的准确选定便于保证后续熔炼的准确性。

[0016] S200,雾化造粉,得合金粉末;便于制的粒径一致、形状相同的合金粉末。

[0017] S300,涂层制备。便于形成均匀的合金涂层。

[0018] 进一步,步骤S100包括如下步骤:

[0019] S110,按质量配比称取合金元素的原料粉末,进行配料;

[0020] S120,将原料粉末压制成块后在氢气氛围下预烧;

[0021] S130,将预烧所得样品置于真空电弧熔炼炉中,然后将真空电弧熔炼炉抽真空,充入氩气,用非自耗钨电极在水冷铜坩埚中熔炼合金,得合金锭。

[0022] 真空电弧熔炼炉具有稳定、无氧化和污染、良好的脱气和促进金属氧化物分解的

精炼效果。

[0023] 进一步,步骤S130中熔炼合金反复熔炼至少3次。反复熔炼可以提高合金的均匀性,达到熔炼所得两种合金的质量损失都小于0.5%。

[0024] 进一步,步骤S130中,充入氩气前先用熔融钛吸氧,且氩气纯度为99.9%以上。进一步防止在熔炼过程中合金氧化。

[0025] 进一步,步骤S200包括如下步骤:

[0026] S210,熔炼:将S100熔炼所得合金锭放入熔炼坩埚中进行熔炼,得合金液;使其具有良好的流动性,便于后续合金的雾化。

[0027] S220,气雾化:将雾化室提前预热,然后将步骤S210熔炼所得合金液从熔炼坩埚中倒入雾化室内部的泄漏坩埚中,通入高压气体冲击合金液流,使之雾化分散成液体颗粒;控制合金液的流速和气体的压力,使合金液能够形成分散均匀的小液滴。

[0028] S230,冷却:液体颗粒在飞行中经过冷却凝固后,形成球形和亚球形颗粒,得到不同粒径和不同形貌的合金粉末;确保得到的合金粉末具有较高的球形度,合金的球形度会影响喷涂过程中合金粉末的流动性,从而影响喷涂后涂层的力学性能。

[0029] S240,筛分及分级:对制得的合金粉体进行筛选分离,得到所需的合金粉末。选择球形度高,颗粒细小的合金粉末。

[0030] 进一步,步骤S300具体为:将步骤S200所得合金粉末输送至等离子体焰流中,粉末颗粒在焰流中被迅速加热至熔融或半熔融状态并被加速,并撞击至基体表面形成涂层。喷涂过程中控制合金粉末流速,压力,喷涂温度,使之形成均匀的合金涂层。

附图说明

[0031] 图1是本发明实施例1-9和对比例1-4进行高温抗氧化实验后的氧化增重;

[0032] 图2是本发明实施例1-9和对比例1-4进行热震测试实验结果图(图1中■表示陶瓷层、粘结层在当前热震次数时发生了脱落、开裂);

[0033] 图3是本发明实施例9进行热震实验后的金相图;

[0034] 图4是本发明对比例1进行热震实验后的金相图。

具体实施方式

[0035] 以下结合附图1-4对本发明作进一步详细说明。

[0036] 实施例1

[0037] 一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层,粘结层包括以下元素,以质量百分比计:9.2%Ir、16.4%Al、3.6%Cr、3.5%Ru、2.4%Hf、8.1%Ni、4.2%Co,余量为Pt。

[0038] 一种可用于1300℃以上的新型铂铱基超高温多元合金粘结层的制备方法,具体包括如下步骤:

[0039] S100、合金成分选定与熔炼,得合金锭:

[0040] S110,按上述质量配比称取合金元素的原料粉末,进行配料。

[0041] S120,将混合均匀的原料粉末压制成块,在950℃氢气氛围下预烧2h。

[0042] S130,将预烧后的样品置于真空电弧熔炼炉中,炉内抽真空至 1×10^{-6} Pa,然后用熔

融钛炉内吸氧,再充入纯度为99.9%以上的氩气至0.05MPa,防止在熔炼过程中合金氧化,用非自耗钨电极在水冷铜坩锅中熔炼合金,得合金锭。熔炼合金反复熔炼3次以提高其均匀性,保证两种合金锭的质量损失都小于0.5%。

[0043] S200、雾化造粉,得合金粉末:

[0044] S210,将S130熔炼所得合金锭放入熔炼坩锅中进行熔炼,得合金液。

[0045] S220,将雾化室上方的中间包提前预热。然后将步骤S210熔炼所得合金液从熔炼坩锅中倒入中间包底部泄漏坩锅中,合金液从导流管向下流出,通入高压气体,通过雾化喷嘴冲击合金液流,使之雾化分散成液体颗粒。

[0046] S230,液体颗粒在飞行中经过冷却凝固后,形成球形和亚球形颗粒,得到不同粒径和不同形貌的合金粉末。

[0047] S240,对制得的合金粉体进行筛选分离,得到所需的合金粉末。

[0048] S300、涂层制备:将步骤S240所得合金粉末利用送粉器输送至等离子体焰流中,粉末颗粒在焰流中被迅速加热至熔融或半熔融状态并被加速,并撞击至基体表面形成涂层。

[0049] 上述真空电弧熔炼炉具体为:高真空电弧熔炼及吸铸系统,购自:中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司,型号:DHL300。

[0050] 实施例2

[0051] 实施例2与实施例1的区别在于,粘结层包括以下元素,以质量百分比计:9.2%Ir、16.4%Al、3.6%Cr、3.5%Ru、2.4%Hf、3.2%Zr、8.1%Ni、4.2%Co、0.84%稀土元素,余量为Pt。

[0052] 实施例3

[0053] 实施例3与实施例1的区别在于,粘结层包括以下元素,以质量百分比计:9.2%Ir、16.4%Al、3.6%Cr、3.5%Ru、2.4%Hf、3.2%Zr、1.6%Ta、8.1%Ni、4.2%Co、0.63%稀土元素,余量为Pt。

[0054] 实施例4

[0055] 实施例4与实施例1的区别在于,粘结层包括以下元素,以质量百分比计:8.5%Ir、18.6%Al、4.2%Cr、3.8%Ru、2.6%Hf、8.4%Ni、4.5%Co,余量为Pt。

[0056] 实施例5

[0057] 实施例5与实施例1的区别在于,粘结层包括以下元素,以质量百分比计:8.5%Ir、18.6%Al、4.2%Cr、3.8%Ru、2.6%Hf、3.4%Zr、8.4%Ni、4.5%Co、0.92%Y,余量为Pt。

[0058] 实施例6

[0059] 实施例6与实施例1的区别在于,粘结层包括以下元素,以质量百分比计:8.5%Ir、18.6%Al、4.2%Cr、3.8%Ru、2.6%Hf、3.4%Zr、1.8%Ta、8.4%Ni、4.5%Co、0.86%Y,余量为Pt。

[0060] 实施例7

[0061] 实施例7与实施例1的区别在于,粘结层包括以下元素,以质量百分比计:6.8%Ir、20.8%Al、5.3%Cr、3.9%Ru、3.1%Hf、8.6%Ni、4.8%Co,余量为Pt。

[0062] 实施例8

[0063] 实施例8与实施例1的区别在于,粘结层包括以下元素,以质量百分比计:6.8%Ir、20.8%Al、5.3%Cr、3.9%Ru、3.1%Hf、3.6%Zr、8.6%Ni、4.8%Co、0.98%Ce,余量为Pt。

[0064] 实施例9

[0065] 实施例9与实施例1的区别在于,粘结层包括以下元素,以质量百分比计:6.8%Ir、20.8%Al、5.3%Cr、3.9%Ru、3.1%Hf、3.6%Zr、2.1%Ta、8.6%Ni、4.8%Co、0.87%Ce,余量为Pt。实施例9所得粘结层进行热震实验后的金相图如图3所示。

[0066] 实施例1-9中涉及的合金元素具体为:

[0067] Pt的纯度为99.95%,该Pt为粉末状,粒径大小为300目;

[0068] Ir的纯度为99.95%,该Ir为粉末状,粒径大小为300目;

[0069] Al的纯度为99.95%,该Al为粉末状,粒径大小为300目;

[0070] Cr的纯度为99.95%,该Cr为片状,厚度为1mm;

[0071] Ru的纯度为99.95%,该Ti为粉末状,粒径大小为300目;

[0072] Hf的纯度为99.95%,该Hf为颗粒状,粒径大小为300目;

[0073] Zr的纯度为99.95%,该Zr为粉末状,粒径大小为300目;

[0074] Ta的纯度为99.95%,该Ta为粉末状,粒径大小为325目;

[0075] Ni的纯度为99.95%,该Ni为粉末状,粒径大小为300目;

[0076] Co的纯度为99.95%,该Co为粉末状,粒径大小为300目;

[0077] 稀土元素的纯度为99.95%,Y和Ce均为粉末状,粒径大小为300目。

[0078] 对比例1

[0079] 对比例1采用常用的NiCoCrAlY合金粉末作为粘结层,其元素成分及质量比具体为22.8%Co、24.05%Cr、5.20%Al、0.54%Y、0.06%O、0.06%C,余量为Ni。对比例1所得粘结层进行热震实验后的金相图如图4所示。

[0080] 对比例2

[0081] 对比例2选用实施例9中的Ir、Al和Cr元素的用量超出本发明限定范围的合金作为粘结层,包括以下元素,以质量百分比计:22.6%Ir、26.3%Al、9.4%Cr、3.9%Ru、3.1%Hf、3.6%Zr、2.1%Ta、8.6%Ni、4.8%Co、0.87%Ce,余量为Pt。

[0082] 对比例3

[0083] 对比例3选用将实施例9中的Ir和Al元素替换为Pd和Si元素的合金作为粘结层,包括以下元素,以质量百分比计:6.8%Pd、20.8%Si、5.3%Cr、3.9%Ru、3.1%Hf、3.6%Zr、2.1%Ta、8.6%Ni、4.8%Co、0.87%Ce,余量为Pt。

[0084] 对比例4

[0085] 对比例4选用实施例9中缺少Ir和Al元素的合金作为粘结层,粘结层包括以下元素,以质量百分比计:5.3%Cr、3.9%Ru、3.1%Hf、3.6%Zr、2.1%Ta、8.6%Ni、4.8%Co、0.87%Ce,余量为Pt。

[0086] 高温抗氧化试验

[0087] 将实施例1-9和对比例1-4的合金铸锭在空气条件下进行高温恒温抗氧化测试,测试温度为1100℃,测试时间为500小时,实验结果如图1所示。

[0088] 结论:由图1可知,与对比例1相比,实施例1-9的氧化增重均比对比例1小一个数量级,说明,本发明所设计的合金具有比现有合金更加优良的抗氧化性能;对比例2-3的氧化增重也明显高于实施例1-9,说明本发明与和本发明相似的合金相比,本发明所设计的合金具有意想不到的效果。

[0089] 热震测试实验

[0090] 将实施例1-9和对比例1-4均采用相同的镍基高温合金为金属材料基底和相同的钽酸盐热障涂层为陶瓷层,进行热震测试实验,测试上限次数为1400次,实验结果如图2所示。

[0091] 结论:由图2可知,实施例8、实施例9在热震次数1400次时,均未发生脱落,开裂,实施例1-7在热震900-1300次之间发生了开裂。对比例1在热震650次时发生了开裂,对比例2在热震523次时发生了开裂。说明采用本发明实施例1-9作为粘结层的样品,其基体、粘结层、陶瓷层的匹配性均优于现有合金,本发明与和本发明相似的合金相比,本发明所设计的合金具有意想不到的效果。

[0092] 本具体实施例仅是对本发明的解释,其并不是对本发明的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。

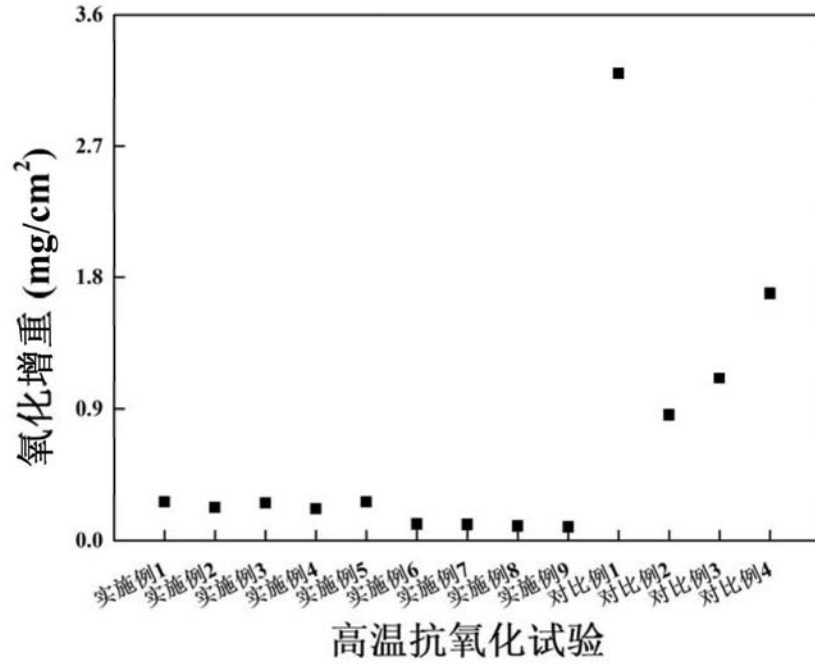


图1

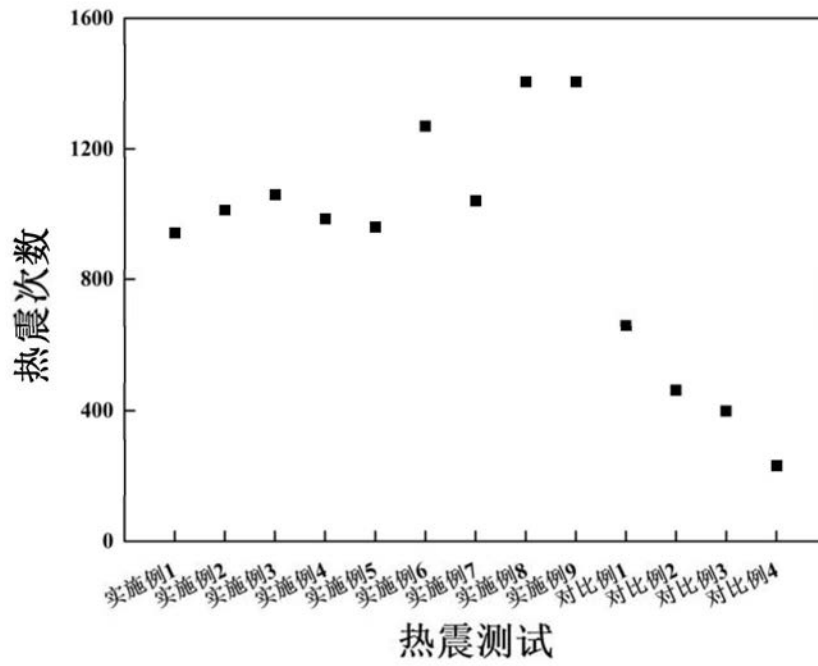


图2

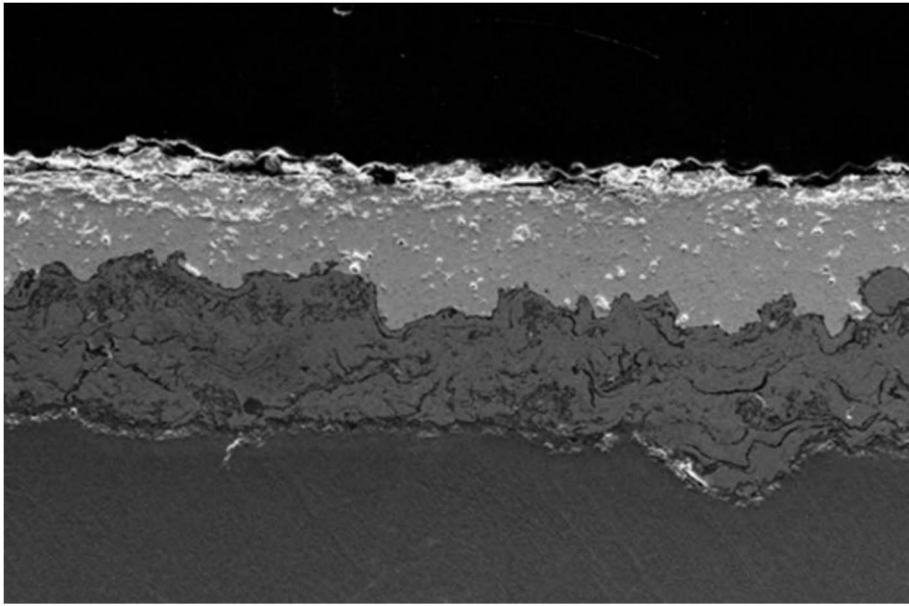


图3

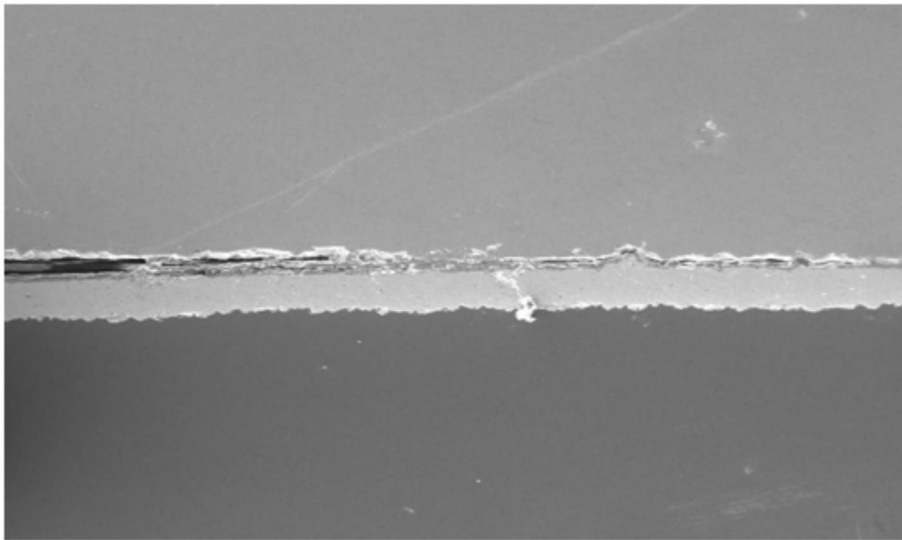


图4