



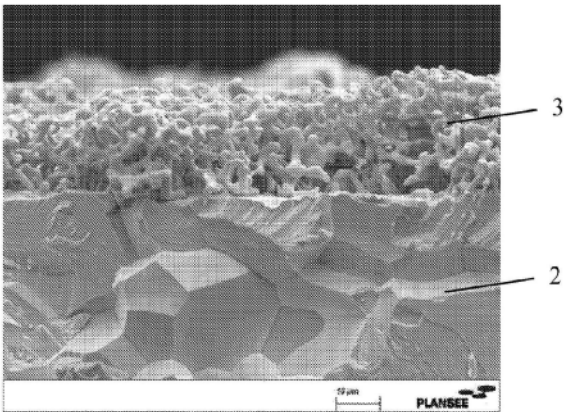
(21) 申请号 202180048289.2
(22) 申请日 2021.07.20
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 115776920 A
(43) 申请公布日 2023.03.10
(30) 优先权数据
 GM50153/2020 2020.07.31 AT
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2023.01.06
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/AT2021/060254 2021.07.20
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02022/020869 DE 2022.02.03
(73) 专利权人 普兰西股份有限公司
 地址 奥地利乐特市
(72) 发明人 伯恩哈德·马塞尔·施默勒
(74) 专利代理机构 北京市万慧达律师事务所
 11111
 专利代理师 杨倩

(51) Int.Cl.
 B22F 3/24 (2006.01)
 H05B 3/12 (2006.01)
 H01J 61/073 (2006.01)
 H01J 9/02 (2006.01)
 G03F 7/20 (2006.01)
 C23C 24/08 (2006.01)
 C23C 14/58 (2006.01)
 C23C 14/34 (2006.01)
 C23C 14/16 (2006.01)
 B22F 7/08 (2006.01)
 B22F 7/06 (2006.01)
 B22F 7/00 (2006.01)
 B22F 5/00 (2006.01)
 B22C 3/00 (2006.01)
(56) 对比文件
 US 2007178329 A1, 2007.08.02
 CN 110612591 A, 2019.12.24
 审查员 吴亚文

权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54) 发明名称
 高温部件

(57) 摘要
 本发明涉及一种由难熔金属或难熔金属合金制成的高温部件 (1), 其具有用于增加热发射率的涂层 (3)。涂层 (3) 基本上由钨和铈组成, 即由至少55wt. %的铈和至少10wt. %的钨组成, 并且具有至少35wt. %的 Re_3W 相。



1. 一种基于难熔金属或难熔金属合金的高温部件(1), 其具有用于增加热发射率的涂层(3), 其中所述涂层(3)基本上由钨和铼组成, 即由至少55wt. %的铼和至少10wt. %的钨组成, 并且所述涂层(3)具有至少50wt. %的 Re_3W 相, 并且所述涂层(3)在1700-2500nm之间的波长范围内具有的热发射率 ϵ 大于0.6。

2. 根据权利要求1所述的高温部件(1), 其中, 所述涂层(3)是多孔的。

3. 根据权利要求1或2所述的高温部件(1), 其中, 所述涂层下的所述高温部件的表面被结构化。

4. 根据权利要求1或2所述的高温部件(1), 其中, 所述涂层(3)形成为烧结层。

5. 根据权利要求1或2所述的高温部件(1), 其中, 所述涂层(3)形成为PVD层。

6. 根据权利要求1或2所述的高温部件(1), 其中, 所述涂层(3)形成在所述高温部件(1)的顶面。

7. 根据权利要求1或2所述的高温部件(1), 其中, 所述高温部件(1)形成为高压放电灯(6)的电极(4, 5)。

8. 根据权利要求1或2所述的高温部件(1), 其中, 所述高温部件(1)形成为加热导体(7)。

9. 根据权利要求1或2所述的高温部件(1), 其中, 所述高温部件(1)形成为坩埚(8)。

10. 一种用于生产具有用于增加热发射率的涂层(3)的高温部件(1)的方法, 包括以下步骤:

- 提供所述高温部件(1)的主体(2),

i)

- 使用包含钨和铼的靶材料通过物理气相沉积用钨和铼涂覆所述主体(2),

- 在惰性或还原环境或高真空中, 在至少500°C的热处理温度下, 热处理经涂覆的主体(2)以形成 Re_3W 相,

- 以大于20K/min的冷却速率将所述主体(2)冷却至室温以稳定 Re_3W 相, 其中所述涂层(3)包含至少50wt. %的 Re_3W 相,

或者

ii)

- 通过粉末冶金工艺, 用含有铼和钨的粉末混合物涂覆所述主体(2), 所述粉末混合物的摩尔比为25at. %的钨比75at. %的铼,

- 在惰性或还原环境或高真空中, 在至少500°C的热处理温度下, 热处理经涂覆的主体(2)以形成 Re_3W 相,

- 以大于20K/min的冷却速率将所述主体(2)冷却至室温以稳定 Re_3W 相, 其中所述涂层(3)包含至少50wt. %的 Re_3W 相。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中, 子步骤i)中, 在涂覆所述主体(2)之前增加所述主体(2)的表面积。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中, 子步骤i)中, 通过所述主体(2)的浆料涂层来增加所述高温部件(1)的所述主体(2)的表面积。

13. 根据权利要求11所述的方法, 其中, 子步骤i)中, 通过所述主体(2)的机械、化学或热结构化来增加所述高温部件(1)的所述主体(2)的表面积。

14. 根据权利要求10所述的方法, 其中, 子步骤ii) 中, 所述主体 (2) 通过浆料工艺涂覆。

高温部件

技术领域

[0001] 本发明涉及由难熔金属或难熔金属合金组成的高温部件,以及生产高温部件的方法。

背景技术

[0002] 在高温应用中使用的许多部件中,例如用于物理或化学气相沉积的加热导体、气体放电灯的电极或用于旋转X射线阳极,部件中产生的热通过热辐射发射到环境中。此处发射的能量与辐射表面的热发射率成比例。该值表示物体相对于理想黑体发射的辐射量。表面的热发射率越高,物体可以通过该表面发射的热辐射输出就越多。

[0003] 这同样适用于对热辐射输出的吸收:由于物体的发射率和吸收率是成比例的,因此具有高热发射率的物体同样比具有较低热发射率的物体吸收更多的辐射输出。

[0004] 对于通过辐射进行热传递的技术表面,其目的是实现尽可能高的热发射率。由于提高了辐射能力,相同的辐射输出可以在较低的部件温度下发射。为了实现给定的辐射输出,具有高热发射率的部件可以因此在比具有低热发射率的相应部件更低的操作温度下进行操作。较低的部件温度通常对部件的使用寿命和工艺稳定性有积极影响。

[0005] 现有技术中已知用于实现更高热发射率的各种方法,一种已知的方法旨在增加发射区域的微观表面。

[0006] 这种方法的一个例子是W02014023414 (A1),其描述了一种加热导体,该加热导体具有通过浆料工艺施加的由钨制成的多孔烧结涂层。由钨组成的多孔烧结涂层可以在1700-2500nm的波长范围内将热发射率提高至大约0.34;相比之下,在该波长范围内,室温下光滑钨表面的热发射率大约为0.16。

[0007] EP1019948 (B1) 描述了一种高压气体放电灯的阳极,其设置有具有树状结构的金属涂层。树状结构的针状微晶也增加了阳极的表面积。其应该可以实现高达0.8的热发射率。然而,树状结构非常复杂,生产成本昂贵。

[0008] 具有较低微米范围结构的上述涂层方法的普遍缺点是涂层随着使用寿命的增加而退化。特别是在操作温度 $>1500^{\circ}\text{C}$ 时,由于烧结工艺,表面积会稳步减少,并伴随着热发射率的降低。以几百 μm 的尺度例如通过激光结构化表面从而可避免烧结工艺是非常昂贵的。

[0009] 除了表面的几何优化外,正在进一步开发合适的涂层材料以提高热发射率。

[0010] W02018204943 (A2) 描述了一种由难熔金属组成的高温部件,其具有涂层,该涂层包含氮化钽和/或氮化锆以及钨含量为0至98wt. % (重量百分比) 的钨。其应该可以实现高达0.8的热发射率。

[0011] DE102009021235 (B4) 公开了一种用于放电灯的电极,其具有涂层,其中钨颗粒嵌入陶瓷基质层中。

[0012] 上述两种涂层的共同点是,它们不适用于承受高热应力的部件,例如加热导体,其用于涂层系统、特别是金属有机化学气相沉积(MOCVD) 系统,并且在操作过程中暴露于 $>2000^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0013] US2002/0079842 (A1) 描述了一种用于高压气体放电灯的电极,其涂覆有铯。与钨相比,铯具有更高的热发射率,但它非常昂贵。出于成本原因,可以将钨添加到铯中。与纯铯相比,由于添加钨,所得混合物的热发射率降低。

发明内容

[0014] 本发明的目的是进一步开发高温部件并提供生产高温部件的方法。该高温部件应具有高热发射率的特点,并适用于2000°C左右或以上的操作温度。

[0015] 该目的通过本申请所保护的高温部件以及本申请所保护的方法实现。其他有利改进或技术方案中具体说明了优选实施例。

[0016] 与本申请相关的应用是操作温度通常为1000-2500°C或更高的应用。这特别包括照明技术(例如高压放电灯中的电极)、熔炉技术(例如加热导体、内部熔炉配件、充电设备、坩埚)以及医疗技术(例如旋转X射线阳极)中的应用。

[0017] 本申请的上下文中,具有高操作温度的部件被称为高温部件。

[0018] 难熔金属或难熔金属合金通常用于上述高温应用。本申请的上下文中,难熔金属被理解为元素周期表第4族(钛、锆和铪)、第5族(钒、铌、钽)和第6族(铬、钼、钨)的金属以及铯。难熔金属合金是具有至少50at.%(原子百分比)的元素的合金。这些材料的特性之一是它们在高操作温度下具有优异的尺寸稳定性。高温部件基于难熔金属或难熔金属合金。这表明高温部件基本上由难熔金属组成,即至少50at.%,优选为大于95at. %。高温部件特别优选为完全由难熔金属或难熔金属合金以及常见杂质组成。附件可以连接至实际的高温部件。高温部件可以是例如复合部件的一部分。

[0019] 特别优选地用于高温部件的材料是钨或钨合金,这是由于其耐热性。

[0020] 通用高温部件具有用于增加热发射率的涂层。在这种情况下,涂层可以施加于整个部件或仅应用于其部分。

[0021] 根据本发明,用于提高热发射率的涂层基本上由钨和铯组成,铯的比例至少为55wt.%,钨的比例至少是10wt.%(均包括极限值)。换言之,铯的比例因此在55wt.%至90wt.%之间,其余为钨;铯的比例优选为60wt.%至85wt.%,铯的比率特别优选为65wt.%至80wt.%。

[0022] 这里的“基本上”是指主要成分是钨和铯。涂层可以包含少量其他成分和常规杂质。氧化物、氮化物或碳化物以及诸如钼、铁、铜、钽和铌的金属可以作为杂质存在。然而,主要成分钨和铯的比例优选大于95wt. %、特别地大于98wt. %。

[0023] 根据本发明,涂层中的钨和铯至少部分为立方 Re_3W 相的形式,即该涂层具有至少35wt. %、特别地至少40wt. %、尤其优选至少50wt. %、更优选至少70wt. %的立方 Re_3W 相。

[0024] Re_3W 是具有立方晶系的金属间相,除晶格常数外,其相当于立方 $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}$ 相。在本发明的上下文中, Re_3W 相也被理解为立方 $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}$ 相。

[0025] 钨铯二元相图中的不同相可参见图1。被括号括起来的相的材料呈固溶体形式,没有括号的相则是金属间相。与固溶体相反,它们显示出的晶格结构不同于组成金属的晶格结构,并且在其晶格结构中在由金属键组分和低级原子键或离子键组分组成的单个金属原子之间存在混合键。 Re_3W 相(或 $\text{Re}_{0.75}\text{W}_{0.25}$ 相)在相图中用 χ 表示。

[0026] 令人惊讶的是,结果表明,在存在最小量的 Re_3W 相的情况下,热发射率显著增加。

在室温下,1700-2500nm的波长范围内,具有光滑表面的钨的热发射率大约为0.16,铼的相应热发射率大约为0.18。因此,本领域技术人员可预期,同时在这方面参见US200200779842 (A1),热发射率随着铼比例的降低而降低。然而,令人惊讶的是,事实并非如此。铼浓度在55至90wt.%的铼的范围内的热发射率明显大于钨和铼热发射率之间的线性插值所预期的铼浓度值。如果存在非常高比例的 Re_3W 相,对于某些铼浓度,可以实现甚至大于纯铼的热发射率,即大于0.18的值。在申请人的试验中,所实现的热发射率的最大值发生在大约70至80wt.%的铼之间。

[0027] 对于定量相分析,从涂层中取出代表性样本,研磨成粉末,并通过X射线衍射(X-ray diffraction,XRD)分析获得的粉末。

[0028] 申请人怀疑,关于热发射率的具体特性是由于金属间 Re_3W 相的声子谱。

[0029] 由于涂层的材料特性,热发射率可以通过增加微观表面积的方法来进一步增加。

[0030] 涂层优选形成为多孔的。此处多孔的意思是涂层具有相当大的孔含量,例如超过5%。孔的比例在这里被理解为孔在总横截面积中的分数面积,并且基于涂层样本的代表性横截面积来确定。与纯几何表面相比,涂层体积中存在的孔增加了涂层的表面积,由此热发射率进一步增加。多孔涂层可以例如通过粉末冶金方法制备。

[0031] 或者,与纯几何表面相比,施加涂层的高温部件的表面已经可以增加。在该变型中,涂层下方的高温部件的表面因此被结构化从而被增加。结构化可以通过机械、化学或热处理实现。在这种情况下,涂层本身不一定是多孔的。高温部件表面的预处理对于物理气相沉积(PVD)涂层工艺特别重要。

[0032] 根据优选实施例,涂层形成为烧结层。烧结层被理解为通过粉末冶金涂层工艺获得的层。浆料涂层可以作为粉末冶金涂层工艺的一个例子。在以颗粒形式实际施加涂层物质之后,通过烧结将分层的涂层固化。烧结层通常是多孔的并且具有粗糙的表面。

[0033] 涂层也可以是PVD层的形式。在这种情况下,通过物理气相沉积工艺中的适当溅射靶在高温部件的表面上形成涂层。PVD层通常光滑且致密,因此没有孔隙。为了增加表面积,可以在使用机械、化学或热处理进行涂覆之前对高温部件的表面进行结构化。

[0034] PVD和烧结层可以很容易地区分,因为表面光洁度非常不同。

[0035] 通过生产,烧结层的厚度优选为 $2\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 、更优选为 $3\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 、特别优选为 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。

[0036] 在PVD层的情况下,厚度也可以显著更小。PVD层的典型厚度在10nm和 $4\mu\text{m}$ 之间。

[0037] 涂层的厚度对其功能不是决定性的。

[0038] 涂层优选形成在高温部件的外侧。这意味着涂层在高温部件的表面形成最外层。在高温部件的一种用途中,该层旨在通过辐射参与热传递。

[0039] 在其下方可以存在另外的层。

[0040] 根据一个优选的示例性实施例,高温部件形成为加热导体。在本申请中,加热导体是指热处理装置中使用的金属电阻加热器。加热导体可由金属板、棒材、绞合线、捆扎线或金属丝网形成。在平面加热导体的情况下,即加热导体的基本形式源自金属板,可能需要在加热导体的操作期间仅在加热导体面向熔炉内部的一侧提供涂层。

[0041] 当用于加热导体时,涂层的效果是,由于热辐射的改善,可以在较低的温度下产生特定的加热输出。加热导体的较低操作温度在使用寿命方面是有利的,因为它可以例如减

少材料的蠕变。

[0042] 有利的涂层对于在涂层系统、特别是MOCVD系统中使用的加热导体是特别引人关注的。由于操作温度高于2000°C,存在加热导体材料蒸发的风险,并且在涂覆过程中可能存在污染的风险。根据现有技术,这些加热导体由钨或铼制成,其中经受最高热应力的加热导体由铼制成。这两种材料在高温下都具有低蒸汽压,但热机械性能不同。因此,在某些应用中,较贵的铼比较便宜的钨更为优选。根据本发明的涂层可以将钨加热导体的热发射率提高到如此程度,并且因此可以将表面温度降低到如此程度,使得其应用领域可以显著扩大。根据本发明,涂覆有铼和钨的钨加热导体是相对于完全由铼制造并且相应地价格昂贵的加热导体在经济上非常有吸引力的替代物。由于相对较高的热发射率,对于给定的加热输出,其可以在相对较低的温度下工作。

[0043] 类似地,可以构思的是,在某些应用中,本发明允许使用基于钼并涂覆有根据本发明地铼和钨的加热导体来代替钨加热导体。

[0044] 当然,尤其对于具有特别高温的应用,也可以提供具有包括 Re_3W 相涂层的铼加热导体,从而提高热发射率。

[0045] 这里讨论了加热导体,关于基材的建议也适用于其他高温部件。

[0046] 根据另一示例性实施例,高温部件设计为高压放电灯的电极,特别是高压放电灯的阳极。由于根据本发明的电极(特别是阳极)的涂层,其可以在工作期间发射更多的热量,这导致部件温度降低,并且对使用寿命具有有利的影响。

[0047] 根据另一示例性实施例,高温部件形成为坩埚。例如,在单晶蓝宝石的生产中,难熔金属坩埚用于熔化氧化铝。为此,坩埚放置在高温炉中,并通过加热导体的辐射热进行加热。热传递主要通过坩埚的侧表面进行,该侧表面吸收辐射热并将其传递至待熔化的产品。根据本发明的涂层将由加热导体释放的热量中的更大部分传递到坩埚中。

[0048] 涂层的热发射率优选为大于0.6,在室温及1700-2500nm之间的波长范围内测量,如下文更详细地解释。 ϵ

[0049] 本发明还涉及生产高温部件的方法。根据本发明,生产高温部件的方法包括以下步骤:

[0050] -提供高温部件的主体,然后

[0051] i)

[0052] -可选择地增加该高温部件的主体的表面积,

[0053] -使用包含钨和铼的靶材料通过物理气相沉积用钨和铼涂覆主体,该靶材料包含至少35wt. %的 Re_3W 相,

[0054] 或者

[0055] ii)

[0056] -可选择地增加该高温部件的主体的表面积,

[0057] -使用包含钨和铼的靶材料通过物理气相沉积用钨和铼涂覆主体,

[0058] -在惰性或还原环境或高真空中,在至少500°C,优选至少1000°C,更优选高于1800°C的热处理温度下,热处理经涂覆的主体以形成 Re_3W 相,

[0059] -可选择地将经涂覆和热处理的主体从热处理温度缓慢冷却至800°C,

[0060] -以大于20K/min的冷却速率将主体快速冷却至室温以稳定 Re_3W 相,

[0061] 或者

[0062] iii)

[0063] -通过粉末冶金工艺,用含有铼和钨的粉末混合物(其摩尔比为25at.%的钨比75at.%的铼)涂覆主体,

[0064] -在惰性或还原环境或高真空中,在至少500°C、优选至少1000°C、更优选高于1800°C的热处理温度下,热处理经涂覆的主体以形成 Re_3W 相,

[0065] -可选择地将经涂覆和热处理的主体从热处理温度缓慢冷却至800°C,

[0066] -以大于20K/min的冷却速率将主体快速冷却至室温以稳定 Re_3W 相。

[0067] 该主体应理解为指高温部件或在涂覆之前由其制造部件的半成品。

[0068] 因此,提出了三种不同的方法变体,方法变体i)和方法变体ii)基于PVD工艺,方法变体iii)基于粉末冶金工艺。

[0069] 根据方法变体i)和方法变体ii),首先优选对高温部件主体的表面进行预处理,使得表面积与几何表面相比增加。这种“粗糙化”可以通过从表面去除材料来实现,例如通过机械处理(例如喷砂)、化学处理(例如蚀刻或酸洗)或热处理(例如激光结构化)来结构化表面。

[0070] 可替代地或进一步地,表面积也可以通过浆料涂层来增加。在浆料法的情况下,粉末状成分悬浮在液体中。部件(此处为高温部件的主体)可通过浸渍、喷涂或刷涂等方式涂覆所获得的悬浮液,该悬浮液通常还含有粘合剂。干燥后,涂层通常被烧结。以这种方式形成的涂层通常是多孔且粗糙的。它为后续涂层形成了有利基础。浆料涂层可以例如基于钨粉。

[0071] 随后,根据方法变体i),通过物理气相沉积将钨和铼施加到主体上,可选地具有增加的表面。含有钨和铼并具有适当成分的靶材料可以用作源,其中所需的 Re_3W 相已经以足够的量存在于靶材料中。层中优选的铼含量可以通过适当选择靶成分来设定。除了其中已经存在足够量的 Re_3W 相且其组成对应于待沉积层中的期望钨铼含量的靶材料之外,可选择地,也可以使用两种或更多种靶材料,其中一种靶材料主要或仅由 Re_3W 相组成,并且提供一种或多种具有适当钨铼成分的由钨和/或铼组成的另外的靶材料以调节期望的钨铼浓度。

[0072] 优选地,靶材料具有至少35wt.%的立方 Re_3W 相。更优选地, Re_3W 相的比例为至少40wt.%、特别优选为至少50wt.%、尤其优选为至少70wt.%。

[0073] 因此,PVD涂层具有55wt.%至90wt.%之间的铼含量,其余为钨,其中 Re_3W 相的比例为至少35wt.%。

[0074] 如果要避免具有窄部件公差的部件变形,则该方法变体i)(具有 Re_3W 相的PVD涂层)可能是有利的。PVD涂层特别地在相对较低的温度下进行,并且不需要对涂层进行任何热处理。

[0075] 方法变体ii)也是PVD涂层工艺,其与变体i)的不同之处在于 Re_3W 相不一定存在于靶材料中,但是 Re_3W 相随后仅通过热处理在溅射层中形成。为此,通过物理气相沉积工艺涂覆的主体在 Re_3W 相的相场中的热处理温度下进行退火。热处理温度至少为500°C,技术上优选为至少1000°C、更优选为高于1800°C。热处理的持续时间取决于热处理温度的水平。

[0076] 在低于1000°C的温度下,由于动力学不足,所需相的形成非常缓慢,这使得从技术角度来看,这样的热处理温度并不令人满意。

[0077] 在大约1800°C的热处理温度及20小时的保持时间下能够获得良好的结果。本领域技术人员可以通过实验获得热处理温度及保持时间的其他适当组合。

[0078] 选择热处理参数时的规定是通过热处理使涂层中的 Re_3W 相含量达到至少35wt.%。

[0079] 特别地,热处理应使涂层中的 Re_3W 相含量达到至少40wt.%、特别优选为至少50wt.%、尤其优选至少为70wt.%。

[0080] 惰性环境由惰性气体例如氮气或氩气在约1bar的压力下提供,还原环境由例如氢气提供。高真空是指压力为 10^{-3} 至 10^{-8} mbar的真空。热处理将溅射层中的钨和铼至少部分转化为金属间 Re_3W 相。

[0081] 热处理后,经涂覆的主体优选从热处理温度缓慢冷却至大约800°C,并从大约800°C快速冷却至室温。为了保护所使用的热处理系统,缓慢冷却至低于热处理温度但仍处于 Re_3W 相的相场中的温度在技术上是有益的。

[0082] 然而,也同样可以直接从热处理温度快速冷却到室温。

[0083] 快速冷却在动力学上稳定了 Re_3W 相,该相在室温下是呈亚稳态的。

[0084] 本申请中,缓慢冷却意味着在几个小时的时间范围内冷却,对应于1K/min至10K/min之间的冷却速率,通常低于10K/min。

[0085] 本申请中,快速冷却意味着以通常为20至150K/min、优选为大于25K/min、更优选为大于50K/min、特别优选为大于100K/min的冷却速率进行淬火。

[0086] Re_3W 在低于大约500°C时为亚稳态相,通过快速冷却在动力学上稳定。方法变体ii)与方法变体i)相比具有不需要含有 Re_3W 的靶材料的优点(但当然可以使用已经含有 Re_3W 的靶材料)。缺点是在相对较高的温度下需要额外的热处理步骤。

[0087] 根据方法变体iii),首先用粉末冶金工艺将主体涂覆含有铼和钨的粉末混合物(钨与铼的摩尔比约为1:3),然后,类似于方法变体ii),进行热处理(即退火以形成 Re_3W 相,快速冷却以稳定 Re_3W 相)。

[0088] 此处的含铼或钨是指该粉末含有金属形式的铼或钨。除了这两种金属之外,粉末混合物还可以包括其他成分,例如粘合剂。粉末冶金工艺特别可以是浆料工艺。热处理使粉末冶金的施涂层固化,并且由于烧结工艺的工艺持续时间相对较长,约为20小时(作为热处理温度约为1800°C的示例的合适保持时间),部分钨铼颗粒(通常与这些金属一起使用的工艺持续时间为3至10小时)将以固溶体形式转化为金属间 Re_3W 相。热处理后,可选择地将经涂覆的主体缓慢冷却至800°C,然后快速冷却至室温。热处理和冷却的参数对应于方法变型ii)中的参数。快速冷却在动力学上稳定了 Re_3W 相,该相在室温下是呈亚稳态的。

[0089] 与传统PVD工艺相比,该方法变体(粉末冶金涂层)在成本方面具有优势。此外, Re_3W 相的层厚度通常更高,这对涂层的长期稳定性有积极影响。

附图说明

[0090] 下面参照以下生产示例以及附图更详细地阐述本发明。

[0091] 图1:二元钨铼系统的相图,

[0092] 图2a-图2d:根据本发明的经涂覆表面的横截面(断裂表面)扫描电子显微照片(图2a和图2c)及俯视图(图2b和图2d),

- [0093] 图3:各种涂层的热发射率 ϵ 的值,
- [0094] 图4a、图4b:根据本发明生产的层及传统生产的层的X射线衍射图(XRD),
- [0095] 图5:作为高温部件的示例性实施例的高压放电灯示意图,
- [0096] 图6:作为高温部件的示例性实施例的加热导体,
- [0097] 图7:作为高温部件示例性实施例的坩埚。

具体实施方式

[0098] 生产示例一:

[0099] 为了生产根据生产示例一的高温部件,使用不同粉末混合物的浆料涂覆由钨组成的主体。为此,首先将钨粉末和/或铈粉末称重加入到2wt.%乙基纤维素的乙醇溶液的粘合剂中,使总固体含量为50%。使用来自Netzsch的Multimaster设备在1500rpm下搅拌15分钟。

[0100] 为以下层成分制备样本:

[0101] 100wt.%的钨

[0102] 10wt.%的铈,其余为钨

[0103] 20wt.%的铈,其余为钨

[0104] 30wt.%的铈,其余为钨

[0105] 40wt.%的铈,其余为钨

[0106] 50wt.%的铈,其余为钨

[0107] 60wt.%的铈,其余为钨

[0108] 70wt.%的铈,其余为钨

[0109] 80wt.%的铈,其余为钨

[0110] 90wt.%的铈,其余为钨

[0111] 100wt.%的铈。

[0112] 这里给出的重量百分比是指固体成分铈和钨的重量,也对应于层中的重量百分比,因为有机成分在热处理期间挥发。

[0113] 然后在大约20cm的距离处手动在钨片上进行喷涂,以得到 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 的目标层质量。干燥在环境空气下进行。

[0114] 然后对干燥后的层进行热处理(退火)。有机成分(例如粘合剂)由于热处理而挥发,层被固结。在氩气(Ar)环境中,在 1800°C 下各自进行热处理20小时。热处理后,将经涂覆的主体在10小时内逐步缓慢冷却至 800°C (对应于 $1.67\text{K}/\text{min}$ 的平均冷却速率),并在20分钟内从约 800°C 淬火至室温(对应于约 $40\text{K}/\text{min}$ 的冷却速率)。

[0115] 为了进行比较,与前述生产方法类似地生产了80wt.%铈,其余为钨的额外样本,不同之处在于它们在氩气环境中在 1600°C 下进行热处理6小时,而不是20小时。

[0116] 在室温下及在1700-2500nm的波长范围内,使用表面光学公司(Surface Optics Corporation)的太阳能410反射计(Solar 410Reflectometer)测量层的热发射率,因为该红外波长范围与评估主体的热辐射特别相关。

[0117] 在下表中,测量结果还与现有技术中已知的涂层(例如根据W02018204943(A2)的氮化钽涂层)的热发射率的已知值进行了对比。

[0118] 表1总结了结果的选择,图1的图表给出了更详细的表示,其中热发射率 ϵ 显示为铈含量的函数。

[0119]	样本		热发射率 ϵ	评述
	1	钨浆料	0.34	现有技术
[0120]	2	铈浆料	0.36	现有技术
	3	氮化钽浆料	0.89	现有技术 (W02018204943), $T_{\max} = 1500^{\circ} \text{C}$
	4	铈 (80%) + 钨 (20%)	0.35	仅烧结 6 小时
	5	铈 (80%) + 钨 (20%)	0.66	烧结 20 小时

[0121] 表1:不同涂层的热发射率比较

[0122] 样本1,使用100%钨浆料获得的多孔钨涂层,其热发射率为0.34。样本2,使用100%铈浆料获得的多孔铈涂层,其热发射率为0.36。样本3是根据申请人在W02018204943中提供的细节生产的氮化钽涂层。这具有0.89的相对较高的热发射率,但只能用于最高1500°C的温度。样本4具有由80%铈和20%钨组成的涂层,其已如上所述制备,用于比较目的,在1600°C下进行热处理6小时。如下文更详细的解释,该样本主要具有钨/铈固溶体,只有极少量的 Re_3W 相。它的热发射率为0.35。样本5是根据前述说明制备的80%铈和20%钨的涂层(在1800°C下进行热处理20小时)。 Re_3W 相的比例约为90wt. %。其热发射率测定为0.66。

[0123] 图2a至图2d示出了样本5的扫描电子显微照片。图2a和2b是放大1000倍的图像,图2c和图2d是放大3000倍的图像。图2a和图2c示出了垂直于样本表面的断裂表面,图2b和图2d是表面的俯视图,即观察方向垂直于涂层表面。在断裂表面中,图的下部可以看到由钨片材料构成的基材2。其上方可以看到多孔涂层3。孔隙增加了微观表面积,并有助于热发射率的进一步增加。

[0124] 图3以图表示出了开头提到的具有不同铈含量的系列测试所测得的热发射率 ϵ 。横坐标为铈含量,纵坐标为所测得的热发射率 ϵ 。图中的点表示各自的测量值。虚线 ϵ_{th} (ϵ 的理论值)标记了当线性内插从100wt. %钨到100wt. %铈的热发射率所预期的热发射率数值。可以看出,特别是在50wt. %至90wt. %铈的范围内,热发射率的测量值令人惊讶地不沿着该直线 ϵ_{th} 延伸,而是在该直线之上,有时非常显著地高于该直线。热发射率的最大值发生在70wt. %至80wt. %铈之间。申请人的测量表明,热发射率的值的有利增加可能是由于 Re_3W 相的存在。

[0125] 表2对此进行了说明。表2示出了铈含量为70wt. % (样本I) 以及80wt. % (样本II) 的样本详细定量相分析结果。为了定量测定相,刮下相应样本的部分涂层,研磨成粉末并进行XRD分析。为了比较,还给出了以常规方式(即热处理持续时间为6小时)生产的样本(样本Ia和样本IIa)的测量值。

[0126]

样本		$W_{0.5}Re_{0.5}$ 相	Re_3W 相	(Re) 相	(W) 相	热发射率 ϵ
I	70 wt. % 的 Re, 30 wt. % 的 W	10.5	89.5			0.64
Ia	70 wt. % 的 Re, 30 wt. % 的 W (6 小时)	59.9	21.8		18.3	0.35
II	80 wt. % 的 Re, 20 wt. % 的 W		90.4	9.6		0.66
IIa	80 wt. % 的 Re, 20 wt. % 的 W (6 小时)	57.1	27.8		15.1	0.35

[0127] 表2:相位分析

[0128] (W) 和 (Re) 都是固溶体相 (W 是其中溶解有铼的钨晶体, 类似地, (Re) 是其中溶解有钨的铼晶体)。 $W_{0.5}Re_{0.5}$ 是金属间相, 在相图中也显示为 σ 相。各相中的量以 wt. % 为单位。

[0129] 测量结果表明, 在具有根据本发明的涂层的样本中 (已被热处理显著更长的时间), Re_3W 的比例显著高于通常用于钨和铼的粉末冶金工艺的热处理时间生产的样本。对于样本 I (70wt. % 的铼) 和样本 II (80wt. % 的铼) 两种样本, Re_3W 的比例为约 90wt. %, 而在相应的常规制备的样品中 Re_3W 的比例为 21.8wt. % (样本 Ia) 或 27.8wt. % (样本 IIa)。 Re_3W 的高比例也与显著更高的热发射率系数相关。

[0130] 图 4a 和图 4b 示出了样本 II (图 4a) 和样本 IIa (图 4b) 的 X 射线衍射图 (XRD)。在衍射图中, 强度值作为偏转角 2θ (范围从 30 到 65 2θ) 的函数给出, 测量的反射 (峰值) 分配给存在的相位。在具有根据本发明的涂层的样本 II 中, Re_3W 的比例占主导地位。

[0131] 表 3 示出了根据本发明的样本的耐温性。所示为热发射率的测量值, 该值是样本经受热应力测试的关于温度的函数。样本在此温度下退火一小时。

[0132]

热应力试验 (温度)	热发射率 ϵ
无	0.66
2000	0.65
2200	0.58

[0133] 表3:耐温性

[0134] 一系列试验表明, $T=2000^{\circ}\text{C}$ 时的热发射率没有显著降低 (从热应力试验前样本的值 0.66 降至 0.65), 涂层也没有退化。在 $T=2200^{\circ}\text{C}$ 时, 观察到热发射率下降了大约 12%。该材料能承受高热应力, 但多孔层开始有些烧结。尽管如此, 即使在这种高温下, 也能保持较高的热发射率。因此, 根据本发明的涂层可承受 2000°C 及以上的温度, 因此可用于 MOCVD 系统中的加热丝。

[0135] 生产示例二:

[0136] 用于生产涂层的另一种变体是基于物理气相沉积。在该生产示例中,首先用常规的100%钨浆料层涂覆钨薄片。这有助于增加表面积。使用含有大约98% Re_3W 相的靶材料将约4 μm 厚的 Re_3W 层溅射到该层上。所得层具有约75wt.%的铼。由于部分辐射交换也通过未被PVD涂层覆盖的多孔钨结构的部分发生,因此热发射率的测量值没有完全达到生产示例I中的值。

[0137] 参考图5至图7,下文解释了高温部件的应用示例。

[0138] 图5示意性地示出了一种高压放电灯6。在工作期间,电极(阴极5和阳极4)之间形成放电电弧。在本示例性实施例中,阳极4是高温部件1,并且设置有根据本发明的涂层3。涂层3允许阳极4发射更高的热辐射输出,这降低了其温度并增加了使用寿命。同样,阴极5或阳极4和阴极5两者都可以设置有涂层3。显然,根据本发明的用于增加热发射率的涂层3也可以用于其他类型的灯。

[0139] 图6示出了在作为高温炉底部加热器的示例性布置中的难熔金属加热导体7。加热导体7通过电流直接流过而被加热,并通过释放辐射热来加热高温炉的内部。

[0140] 在本示例性实施例中,加热导体7形成高温部件1,并且设置有根据本发明的涂层3,用于增加热发射率。当在加热导体7上使用时,涂层3允许加热导体7在较低温度下产生给定的加热输出。这减少了加热导体7的蠕变并延长了使用寿命。

[0141] 图7示意性地示出了难熔金属坩埚8。例如,在单晶蓝宝石的生产中,难熔金属坩埚用于熔化氧化铝。为此,坩埚放置在高温炉中,并通过加热导体的辐射热进行加热。热传递主要通过坩埚的侧表面进行,该侧表面吸收辐射热并将其传递至待熔化的产品。在本示例性实施例中,坩埚8形成高温部件1,并且设置有根据本发明的涂层3,用于增加热发射率。当在坩埚8上使用时,涂层3带来的效果是,由加热导体释放的热量的更大比例被传递到坩埚8中。坩埚8因此对来自加热导体的热输入反应更快。

[0142] 涂层3的使用决不限于这里所示的实例。涂层3通常对于高温部件是有利的,在高温部件处通过辐射进行热传递。

[0143] 附图标记

[0144] 1高温部件

[0145] 2高温部件的主体

[0146] 3增加热发射率的涂层

[0147] 4阳极

[0148] 5阴极

[0149] 6高压放电灯

[0150] 7加热导体

[0151] 8坩埚

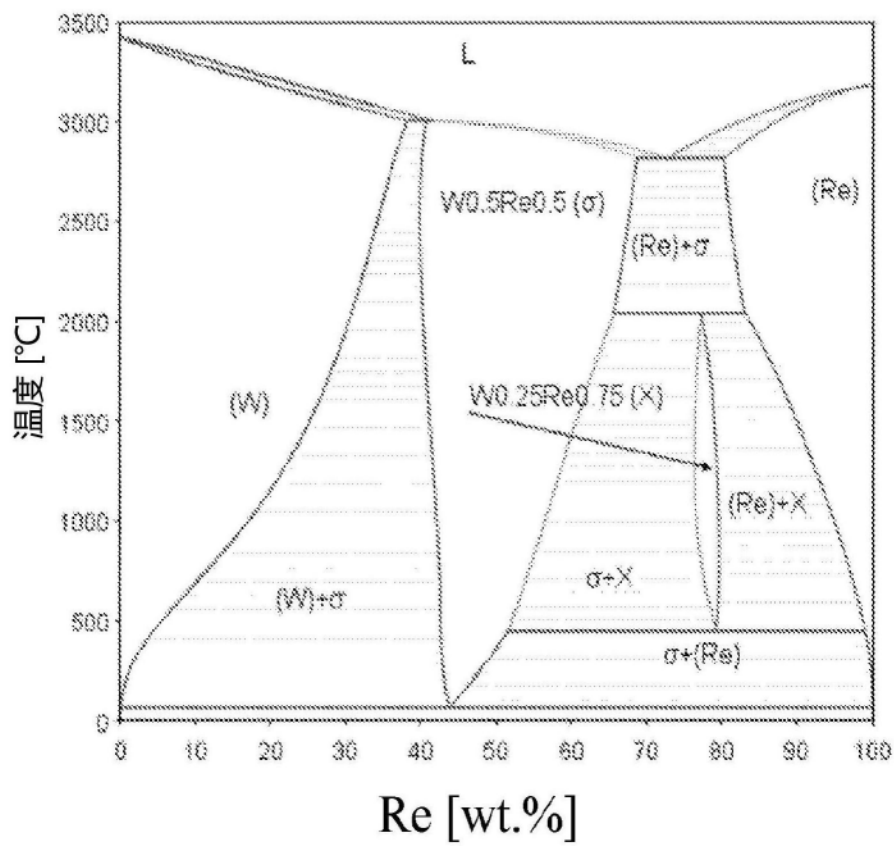


图1

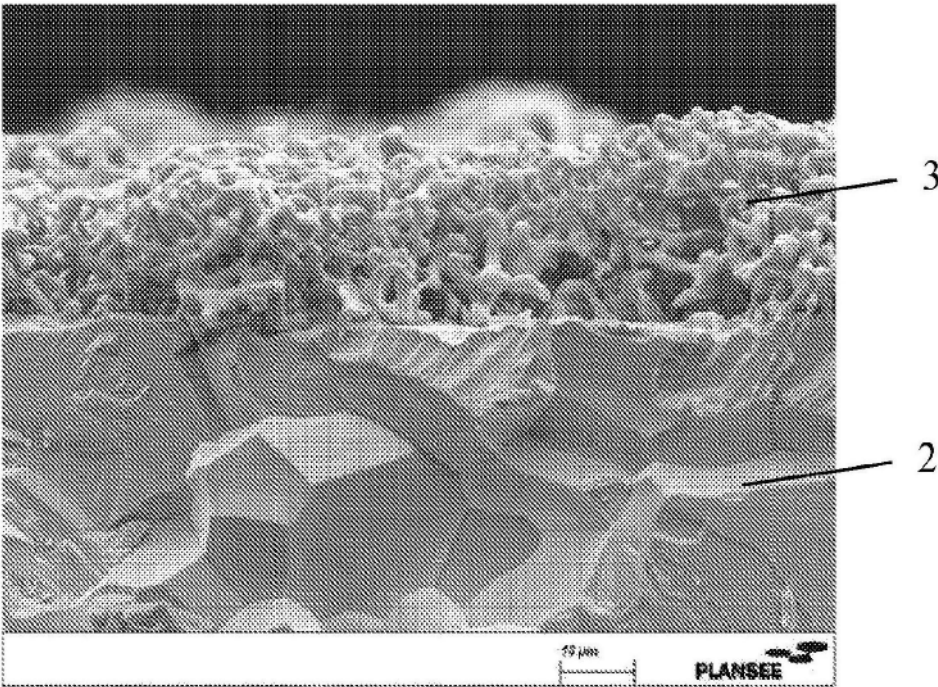


图2a

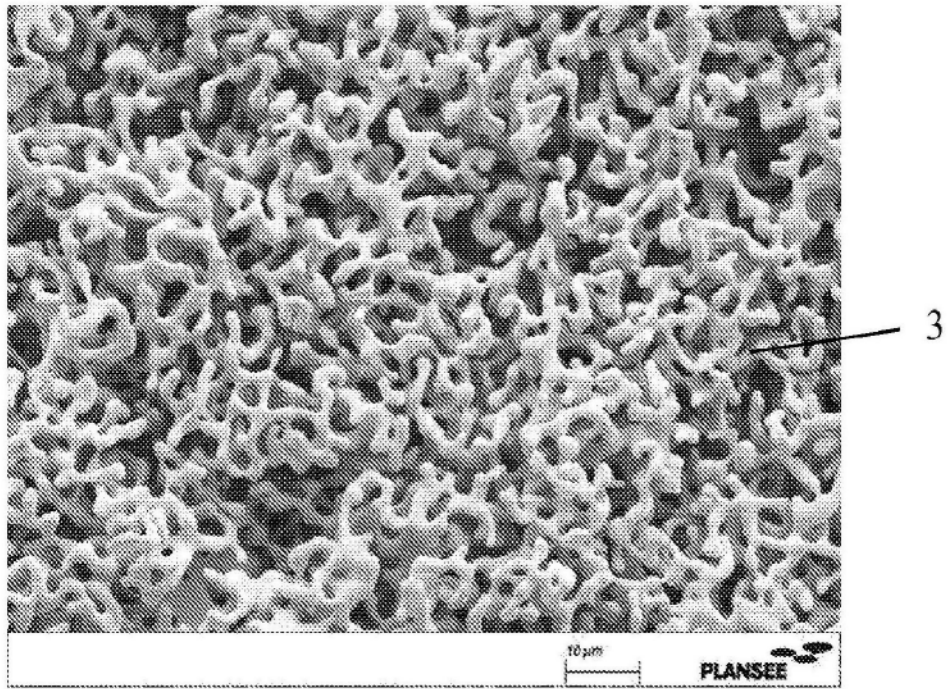


图2b

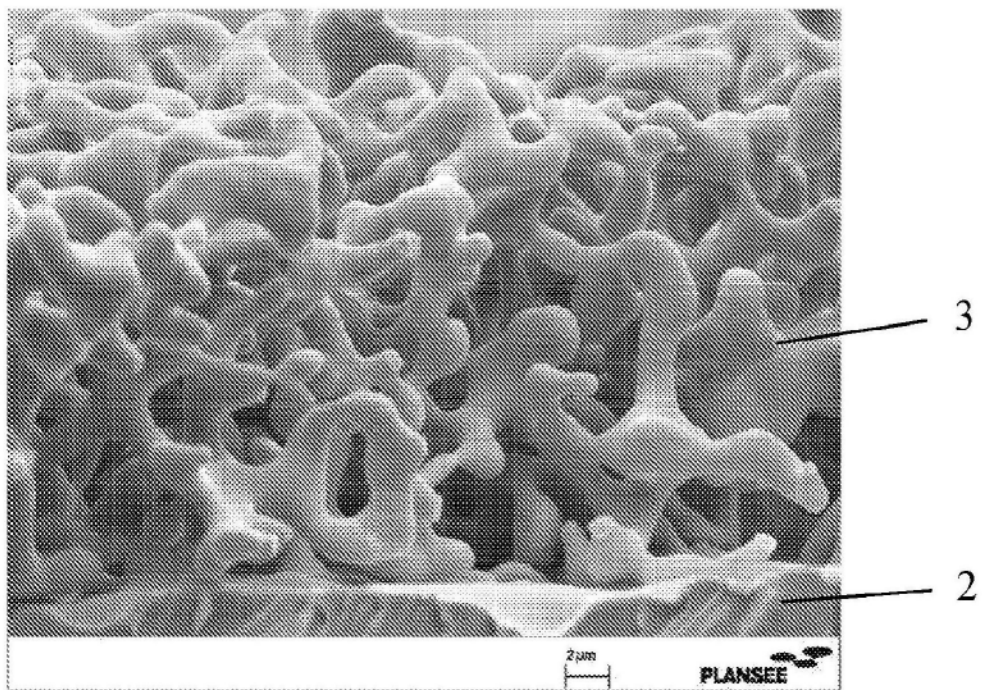


图2c

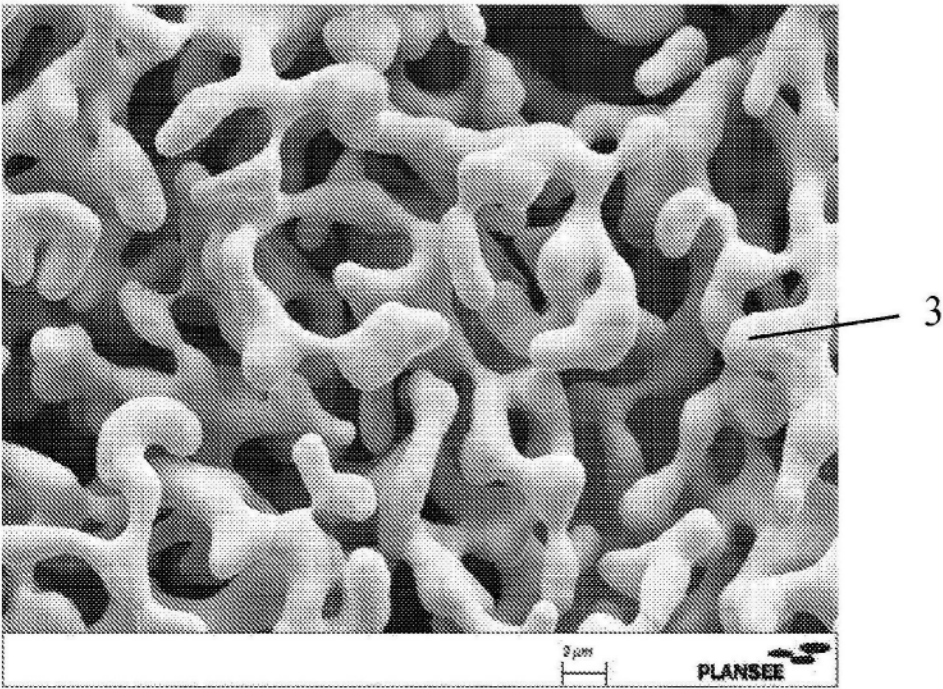


图2d

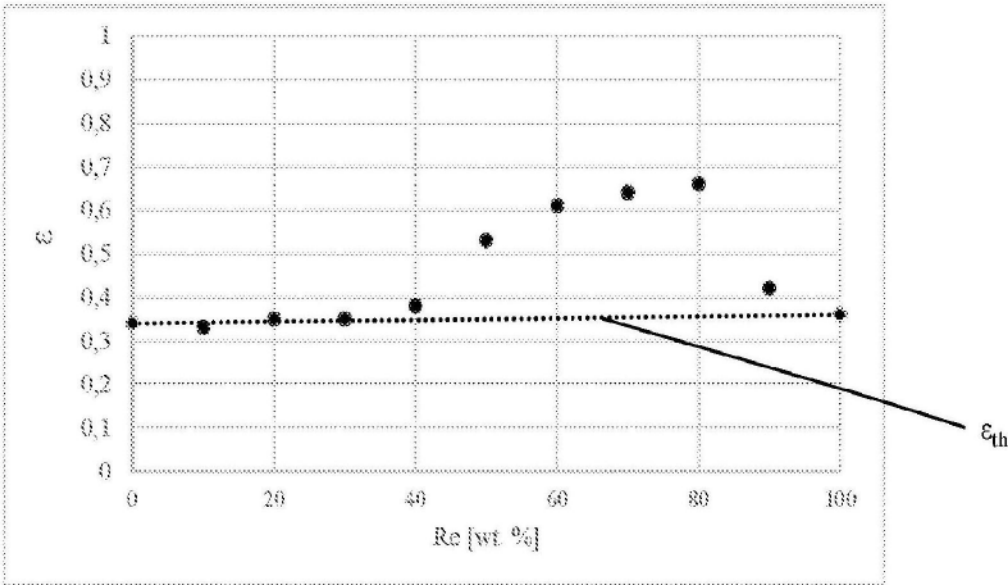


图3

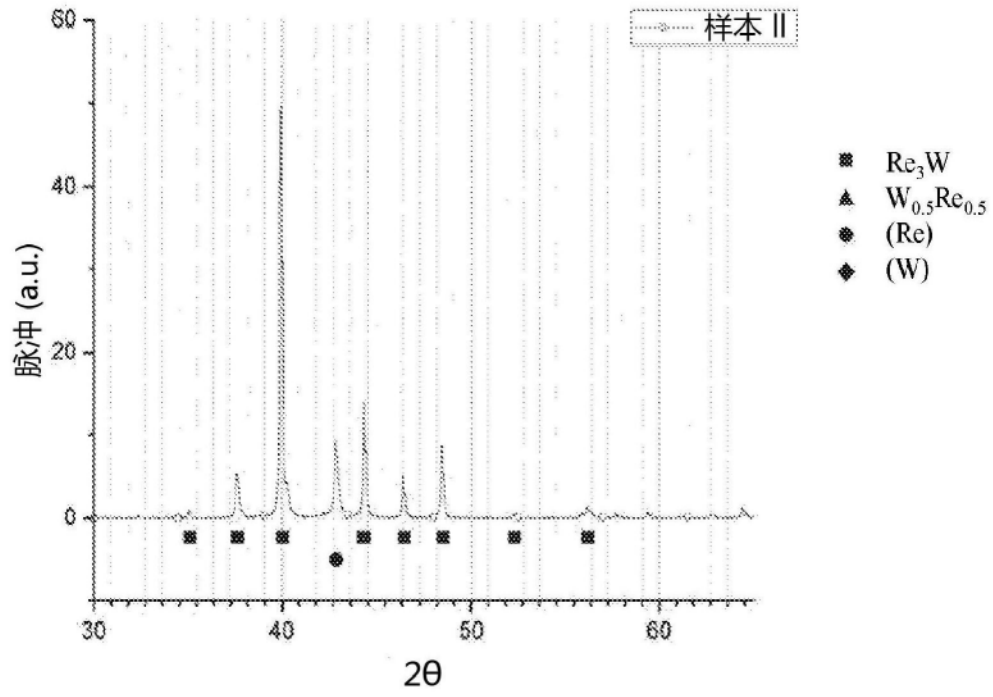


图4a

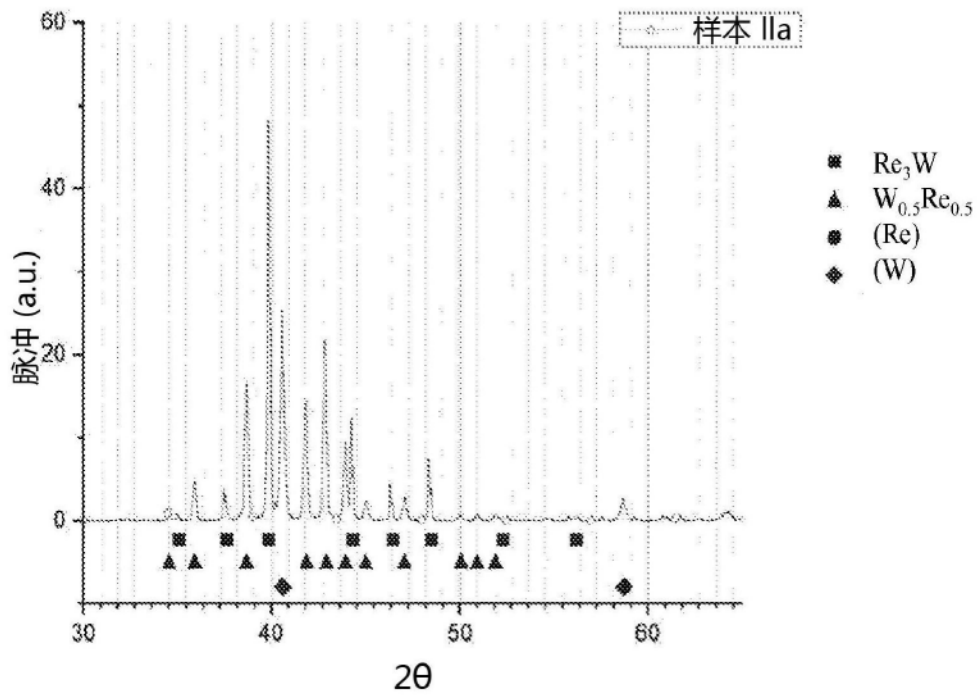


图4b

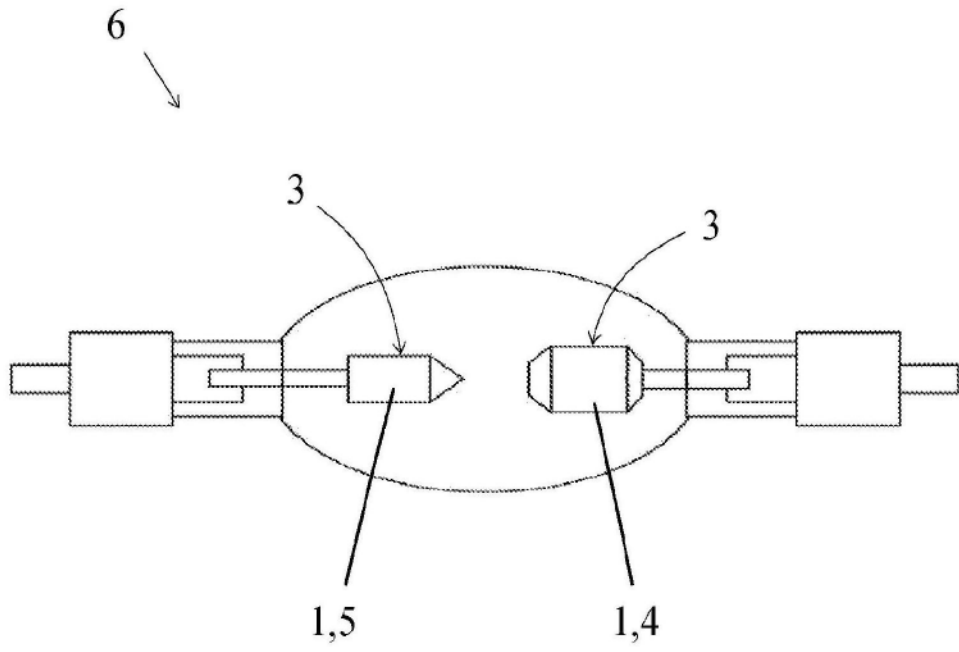


图5

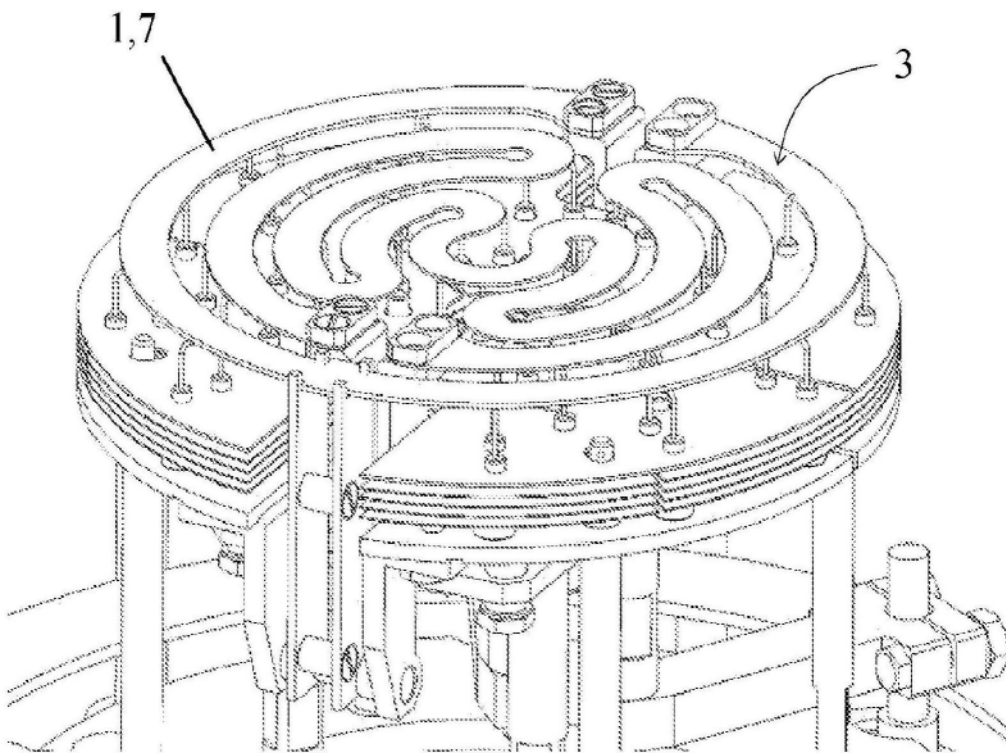


图6

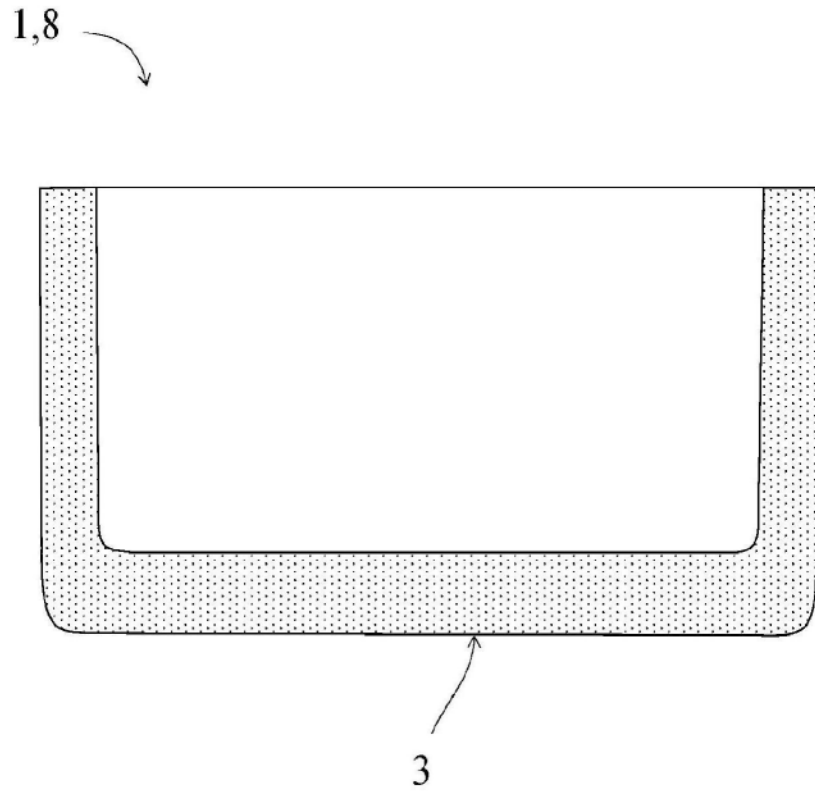


图7