



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95104517.2

[51]Int.Cl⁶

C23C 28/00

[43]公开日 1995 年 12 月 6 日

[22]申请日 95.3.25

[30]优先权

[32]94.3.25 [33]GB[31]9405934.2

[71]申请人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

[72]发明人 D·S·卡默龙 D·R·库普兰
A·特里蒂

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 涂层制品

[57]摘要

用于高温和腐蚀环境中的制品,其中包括高熔点金属或它们的合金的基体。先用中间层对基体进行敷涂,接着再用任选的初始涂层和铂族金属的最后涂层基体敷涂。中间层减少了基体的氧化并防止了最后涂层和基体间的金属相互扩散,其贡献是改善了制品对工作环境的耐久性并减少了生产成本。

(BJ)第 1456 号

1、用于高温或腐蚀环境中的制品，包括高熔点金属或镍或铁或它们的合金的基体，且在其上连续沉积：

1) 陶瓷和 / 或一种或多种金属或它们的合金的中间层，所说的中间层选自氧化铬，氧化铝、氧化镁、氧化硅、或它们的混合物、或铬、钎或它们的合金；

2) 任选的初始陶瓷涂层；

3) 一种或多种铂族金属或它们的合金的最后涂层，这一涂层基本是无孔的。

2、制备权利要求1制品的方法，其中包括高熔点金属或镍或铁或它们的合金的基体，且在其上连续沉积：

1) 陶瓷和 / 或一种或多种金属或它们的合金的中间层，所说的中间层选自于氧化铬、氧化铝、氧化镁、氧化硅或它们的混合物、或铬、钎或它们的合金；

2) 任选的初始陶瓷涂层；

3) 一种或多种铂族金属或它们的合金的最后涂层，涂层基本是无孔的。

3、权利要求1的制品，其中的中间层选自氧化锆、二硅化钼或它们的混合物，锆、钨或它们的合金。

4、权利要求3的制品，其中任选的初始涂层选自于氧化铬、

氧化铝、氧化镁、氧化硅，铝－氧化硅、莫来石，二硅化钼或它们的混合物。

5、前述任何一个权利要求的制品，其中的最后涂层选自于铂或钯或它们的合金。

6、权利要求5的制品，其中，当有初始涂层时，在真空中加热促进了中间层的粘接。

7、权利要求3的制品，其中，基体包括高熔点金属或铁，中间层选自于钽和钛。

8、权利要求2的方法，其中，中间层是通过火焰喷涂或等离子体喷涂进行沉积。

9、权利要求8的方法，其中，任选的初始陶瓷涂层是通过溶胶－凝胶涂层法或浸渍法和化学或气相沉积法技术沉积的。

10、权利要求2、或8和9任何之一的的方法，其中，一种或多种铂族金属或它们的合金的最后的涂层是通过以下方法沉积的：火焰喷涂、等离子体喷涂、化学或气相沉积、刷印“料浆”法、水溶液的或熔融的盐的电解镀层或无电镀层法。

11、权利要求10的方法，其中涂层是通过火焰喷涂或等离子体喷涂沉积。

12、权利要求2或8到11的任何之一的的方法，其中，通过后处理，涂层基本是无孔的。

13、权利要求12的制备方法，其中，后处理选自于弹射增韧、火焰抛光、电子束抛光、或激光抛光。

14、权利要求2或8到13的方法，其中，涂层要承受真空下的热处理。

涂层制品

本发明涉及用于高温和有腐蚀环境中的制品，特别涉及封面保护的制品。本发明也涉及对金属基体进行涂层的方法。

玻璃生产工业对材料和设备有特殊的要求，即它们既要有好的高温稳定性又要对熔融玻璃有好的耐腐蚀性。这些设备的实例是坩锅、搅拌器、冠形机头、熔料搅拌器、热电偶套等。与熔融玻璃或与在熔融玻璃上方的高温气氛接触的设备所遇到的困难是：在1000—1600℃范围内的高温、熔融玻璃的粘度和磨蚀性、以及玻璃和它的蒸汽的反应性。例如，熔融玻璃会对盛玻璃的坩锅或容器进行腐蚀，这种腐蚀在玻璃和空气的交界面（或与坩锅或容器的周壁接触的玻璃表面）处的玻璃液界面的地方是最严重的。时间长了，玻璃将对设备（例如坩锅或容器）的周壁进行腐蚀，并在玻璃液界面处形成空洞。更进一步，由于与玻璃反应性，与玻璃接触时该设备的微小碎片可能脱落并污染玻璃。当玻璃用作高精密制品（如应该没有可见缺陷的阴极射线显示器）时，这就是一个特别不好的缺点。熔融玻璃的化学腐蚀也可能存在于玻璃里的金属或化合物中产生，从而致使玻璃发生颜色污染，甚至组合物微小的变化就导致最终制品的折射的变化。对于要求光透高度均匀的光学玻璃，这是一个特殊的问题。

用于玻璃工业的设备经常是用过渡金属或高熔点金属或合金（如：镍合金、或钼、钛金属的合金）制备的，以便提供有合理使用寿命的设备。PGM或它们的合金也被用作这类设备的材料，因为它们对熔融的玻璃有良好的抗腐蚀性并有好的热稳定性。铂族金属（PGM）包括铂、钯、铑、铱、钌、和锇。然而，应用铂族金属的一个主要缺点是材料本身成本太高。为了克服纯粹是由铂族金属或合金制备的设备这个缺点，在金属基体上进行涂层或镀（包）层，（特别是用铂）来制备设备。为了提供有效的保护，涂层或镀（包）层必须足够的厚，以便在合适的使用寿命内保护基体。这些涂层或镀（包）层提供了相当的保护，并将使用寿命延长。然而，铂的涂层或镀（包）层并不能防止氧化剂朝基体渗入的这个主要问题，从而造成该基体的腐蚀。

现已充分证实：用铂制备的设备在将其用于与游离空气或氧气接触的情况下必须要保护，这样，它承受温度大约超过400℃的环境或是由于所形成的氧化物的挥发性是可能的。这样的环境可用于玻璃工业或废物的玻璃化。

用铂镀钼的设备广泛应用于熔融玻璃的工业处理，并且在高达1200℃的温度下能可靠地使用许多月。通过电辐射，用铂对钼、特等铅进行涂层有很多应用，其中，电沉积的铂族金属在制备时处于高温，在很短暂时间内提供了抵抗氧化的能力。

为了使这些制品能应用于较高温度，传统的解决办法是应用铂或铂族金属镀（包）层来作为环境保护层。这些包层或外壳是用机械方式形成预定形状的单层分离层，其通常是大于1000 μm 厚，并且对于复杂形状要求有很特殊的加工。将陶瓷层（经常是氧化铝）置于PGM和钼基体之间是很普遍的作法，并已证实制品

（特别是用于大约1030℃以上的制品）的耐久性通过抽掉或用惰性气体取代包层和高熔点陶瓷之间的空气而得到改善。这种生产方法成本很高。

然而，提高工作温度会加速铂包层的破坏，尽管用铂对钼的包层仍然代表在1030℃以上对于很高要求的应用中可接受的金属与玻璃生产设备最好的结合，但在这个升温范围内，趋向于快速发生和表现出有一定特征的早衰现象。在早期发生包层大的变形，制品形成“起泡”的外形，并且包层的失效和最终的裂纹导致钼芯灾难性的氧化。

人们已经研究了外壳破坏的机理（Platinum Metal Review, 1968, Vol 12 P92-98. "Platinum-clad Equipment for Handling Molten Glass", Darling, A S and Selman, G L.）并且表明其涉及钼的挥发性氧化物，以及氧化物（其处于铂外壳内部）的沉积。

实验也证明：由于在铂和钼之间并不是完全的真空，不可能禁止钼向铂中迁移。但是发现在高真空中密封制品却显著地禁止了这种金属迁移。还有在界面区固定压力（低于 10^{-3} Torr）将大量地减少钼迁移，尽管这种迁移速率很低，但界面区处的金属迁移方向好象是从铂到钼的方向。在有氧化阻挡层存在的条件下，当气压低时，好象加速了钼向铂中的迁移；当气压高时，氧化铝阻挡层对金属迁移没有促进作用。

所考虑的第二种解决方法（Platinum Metal Review, 1962, Vol 6, P147. "Diffusion in Platinum-clad Molybdenum. Limitations on High-Temperature Application"）是将铯电子

沉积的涂层贴到有涂层的钼上作为阻挡层，这样就减少了钼的氧化。把铍粘接在钼上是通过在氢气或高温真空退火进行的。

欧洲公开专利0471505A（发明人：Johnson Matthey PLC,）公开了一种用于高温腐蚀环境中的制品并且其是用几个连续涂层保护的。该涂层包括：

- 1) 一种或多种金属或合金的第一涂层；
- 2) 一种或多种陶瓷和一种或多种金属或合金的混合物的任选的第二涂层；
- 3) 一种或多种陶瓷的第三涂层；
- 4) 一种或多种贵金属或它们的合金的第四涂层，第四涂层基本上是无孔的。

通过几个连续涂层的这种保护的优点是制品的抗腐蚀性和热稳定性得到改善，同时减少了氧化剂向基体中的扩散。

欧洲公开专利0559330A（发明人：Johnson Matthey PLC）公开了一种用于高温和有腐蚀环境中的陶瓷制品。制品包括陶瓷基体，在基体上沉积一基本无孔的一种或多种贵金属或它们的合金的涂层。在陶瓷制品上的基本无孔的涂层的优点是：当制品用于高温或有腐蚀环境中时，制品的耐久性得到提高。

本发明的目的是通过应用涂层沉积技术来改善钼的耐久性。

本发明也提供了一种用于高温或腐蚀环境中的制品，其中包括高熔点的金属或镍或铁或它们的合金的基体，以及在其上是连续沉积的：

- 1) 陶瓷和／或一种或多种金属的中间层，所说的中间层包括氧化铬、氧化铝、氧化镁、氧化硅、或它们的混合物、或铬、

铪或它们的合金；

2) 任选的初始陶瓷涂层；

3) 一种或多种铂族金属或它们的合金的最后的涂层，这一涂层基本上是无孔的。

本发明还提供了一种制品的制备方法，这种制品包括高熔点金属或镍或铁或它们的合金的基体和在其上连续沉积的方法，

1) 陶瓷和 / 或一种或多种金属或它们的合金的中间层，所说的中间层选自于氧化铬、氧化铝、氧化镁、氧化硅或它们的混合物、或铬、铪或它们的合金；

2) 任选的初始陶瓷涂层；

3) 一种或多种铂族金属或它们的合金的最后的涂层，这一涂层基本上是无孔的。

当沉积的中间层是氧化物时，象氧化铬、氧化铝、氧化镁的氧化物可能是尖晶石型的。另一方面，沉积的中间层可能选自氧化锆、二硅化钼或它们的混合物、锆、钨或它们的合金。

中间层的优点是防止了基体的氧化。纯金属的中间层特别好，因为它趋向于消除氧气并且可作为阻挡层以防止氧气的渗入。氧化铬对氧化剂和基体互扩散的减少提供了意想不到的改善，并且它自身对铂和铂合金的最后涂层是稳定的。中间层可以是其具有较低的氧化物蒸汽压的材料，这种材料是吸氧材料并且填充了最外层的涂层裂纹以使防止氧气渗入。

优选的初始涂层选自于氧化铬、氧化铝、氧化锆、氧化镁、氧化硅、铝 - 氧化硅、莫来石、二硅化钼或它们的混合物。初始涂层控制了最外层涂层与钼基体互扩散。

相应地，最后的涂层选自于铂、钯或它们的合金。其它PGM，比如铱也能用作最后的涂层。优选的是：当存在初始涂层时，在真空热处理条件下可促使中间层的粘接。这就提供了另一个优点，即抵抗氧化剂扩散的基层保护得到改善。

可以通过火焰或等离子体喷涂进行中间层沉积。也可通过下列技术沉积任选的初始涂层：溶胶凝胶涂层法、浸渍法、能形成薄陶瓷层的化学或气相沉积。每种初始涂层的沉积应在预定的条件下进行以使涂层具有少量气孔和不互通的或不贯穿的气孔。

也可以通过一步法或多段反应法制备初始涂层。它可能含有金属粒子的随机弥散相以便吸收或消耗残余的氧气。

可以通过火焰或等离子体喷涂和化学或物理气相沉积、刷印“料浆”、含水或融熔的盐的电解沉积、或无电敷镀来沉积一种或多种铂族金属或它们的合金的最后的涂层。优选的最后涂层是通过如EP0471505A和EP0559330A所描述的后处理方式达到基本无孔。其它的处理也包括火焰、电子束和激光抛光。最后的涂层可能要在真空条件下承受最终的热处理以便促进中间层的粘接。

本发明的优点是消除了PGM和陶瓷材料的初始涂层间的间隙。这样将减少系统中空气的原始存在量，以便在低于原始空气量的条件下能发生氧化钼向铂族金属或合金表面迁移的循环过程，而不需要昂贵的和耗时的抽真空工艺。

通过横向切割用PGM敷涂的钼棒已证实不存在空气间隙。铂管滑进裸露的表面，与涂层熔接，其在真空中进行，表明涂敷后的系统中没有气流。

用铂对钼进行包层的制品的耐久性得到改善的工业优点是

清楚的，并且对于玻璃工业特别有利。事实上，本发明也能用于涂敷制品的部分区域，例如在钼电极上进行部分涂敷。

本发明通过实施例进行描述，实施例仅是对本发明的说明而不是对本发明的限制。

比较例 E-1

由Chimax special Metals提供的钼基体并通过火焰喷涂用丙烯和氧气对基体敷涂铂族金属PGM, 其中, 丙烯和氧气形成火焰并与压缩空气一起使PGM雾化。PGM是以铂金属线或钯金属线的形式各自从卷轴中抽出送入火焰的。铂涂层的厚度是 $400\mu\text{m}$, 钯的涂层厚度是 $100\mu\text{m}$ 。用8psi进行弹射增韧后接着进行 1200°C , 4小时的真空热处理。

实施例 E2-E4

除了用等离子喷射在基体上沉积中间层外，按照比较例E1的方法制备钼基体，最后的涂层是铂 $500\mu\text{m}$ 。中间层的沉积委托等离子体技术有限公司进行。E₂的中间层是氧化铬 $200\mu\text{m}$, E₃的中间层是钛 $200\mu\text{m}$, E₄的中间层是钛和氧化铝 $200\mu\text{m}$ 。

实施例 E5-E7

除了在 950°C , 160小时的低温热处理 前进行弹射增韧的

后处理外，按比较例E1的方法制备钼基体。

实施例E2—E4的最后涂层是500 μm厚度铂，实施例E5的最后涂层是总厚度为250 μm的铂和钯。实施例E6具有钯100 μm、铂600 μm和钯100 μm的最后涂层。实施例E7的最后涂层是钯400 μm和铂400 μm。

根据比较例E₁和实施例E₂—E₇制备的样品的检测是通过在1300℃下空气试验直到1000小时而进行的。大约每隔150小时样品称重一次，切下侧面并用标准金相技术检测，其结果示于表1中。

表1

样品	基体	中间层厚度 μm	涂层厚度 μm
E1	钼	-	Pt(400)+Pd(100)
E2	钼	Cr ₂ O ₃ (200)	Pt(500)
E3	钼	Ta(200)	Pt(500)
E4	钼	Ta+Al ₂ O ₃ (200)	Pt(500)
E5	钼	-	Pd(125)+Pt(250) +Pd(125)
E6	钼	-	Pd(100)+Pt(600) +Pd(100)
E7	钼	-	Pd(400)+Pt(400)

下列结果是在1300℃、624小时后获得的。

E1

本系统能对钼基体充分保护 500 小时。在此段时间后，轻微的失重明显表明发生了钼的氧化。同时也观察到钼向涂层中的扩散。Pt 和 Pd 间的相互扩散是明显的。由于 Pt 和 Pd 间的扩散速率不同，可观察到最后涂层中的 kirkendall 空位。在 1300°C 1000 小时得到下列结果，此时结束检测试样的实验。

E2

本系统能对钼基体充分保护 1000 时。在本系统中没有明显的钼的降解（由失重决定）。在 $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{钼基体}$ 间好象基本上没有互溶。在 Cr_2O_3 的钼基体间明显存在氧化钼的薄层。

E3

本系统能提供充分的保护，并且通过失重表明没有明显的钼降解。在 $\text{Ta}/\text{Pt}/\text{钼基体}$ 间有互扩散迹象，并且最后的涂层在互扩散区有明显的一些裂纹。

E4

本系统能提供充分的保护，并且通过失重表明没有钼降解的

迹象。氧化铝和Pt之间的反应通过Al向Pt涂层的扩散表明是明显的，此外氧化铝被还原成铝。钼基体和Ta中间层间的反应也是明显的。

E5—E7

这些系统在1300℃，824小时后仍在进行实验。它们能提供充分的保护，并且通过失重表明没有明显的钼降解迹象。

从以上结果中也能看出采用中间层对钼基体保护的系统与缺少中间层的保护系统相比，具有更明显的效果。另外，系统不要求抽真空（像现有技术中所描述的抽真空增加了制备成本）。

本发明的系统使制品对工作环境的耐久性得到改善并且减少了制备成本。