

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03152221.1

[51] Int. Cl.

C23C 14/34 (2006.01)

C23C 14/32 (2006.01)

C23C 14/14 (2006.01)

F01D 5/28 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 100469941C

[22] 申请日 2003.7.31 [21] 申请号 03152221.1

[30] 优先权

[32] 2002.7.31 [33] US [31] 10/064618

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 D·M·利普金 J·-C·赵

[56] 参考文献

US6287644B1 2001.9.11

EP0560045A1 1993.9.15

审查员 姜 鹏

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 苏 娟 郑建晖

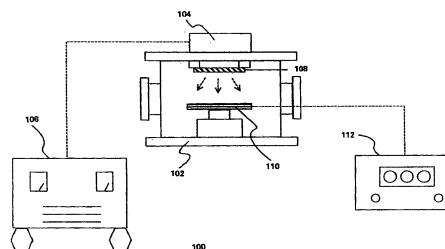
权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

保护制品免受高温、氧化环境损害的方法和这种制品

[57] 摘要

提供了一种保护制品免受高温、氧化环境损害的方法，同时提供了适用于该方法的合金组合物和等离子沉积靶(108)，以及用于这种环境的制品。该方法包括提供一种基质(110)，提供一种等离子沉积靶(108)，并且通过等离子沉积方法，用靶(108)将保护性涂层沉积在基质(110)上。靶(108)包括大约 2 - 大约 25 原子%的铬，其余为铝。



1. 一种用于保护制品免受高温、氧化环境损害的方法，该方法包括：
提供一种基质(110)；
提供一种等离子沉积靶(108)，所述靶(108)包括一种合金，所述合金包含 2-25 原子%的铬、最高达 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料，以及最高达 4 原子%的选自锆、铪、钽、硅、钇、钛、镧、铈及其组合的材料，其余为铝；和
通过等离子沉积方法，用所述靶(108)将保护性涂层沉积在所述基质(110)上。
2. 如权利要求 1 的方法，其特征在于，提供所述靶(108)包括提供包括了合金的靶(108)，所述合金包括：
9 原子%的铬、1 原子%的锆，其余为铝。
3. 如权利要求 1 的方法，其特征在于，提供所述靶(108)包括提供包括了合金的靶(108)，所述合金包括：
9 原子%的铬、1 原子%的锆、2 原子%的钽，其余为铝。
4. 如权利要求 1 的方法，其特征在于，提供所述靶(108)包括提供包括了合金的靶(108)，所述合金包括：
9 原子%的铬、1.5 原子%的铪、1.5 原子%的硅，其余为铝。
5. 如权利要求 1 的方法，其特征在于，所述方法还包括：
在沉积所述保护性涂层之前，用一个金属层涂敷所述基质(110)。
6. 如权利要求 5 的方法，其特征在于，用金属层涂敷所述基质(110)包括用含有铂、钯、镍和钴中的至少一种的金属层涂敷所述基质(110)。
7. 如权利要求 6 的方法，其特征在于，所述方法还包括：
在用所述金属层对所述基质(110)进行涂层之后，对所述基质(110)进行热处理。
8. 如权利要求 7 的方法，其特征在于，热处理包括将所述基质(110)加热到 700-1200℃，保持 30 分钟到 8 小时。
9. 如权利要求 5 的方法，其特征在于，用金属层对所述基质(110)进行涂层包括涂上一层 2-25 微米的厚度。
10. 如权利要求 9 的方法，其特征在于，用金属层对所述基质(110)进行涂层包括涂上一层 2-6 微米的厚度。
11. 如权利要求 1 的方法，其特征在于，所述方法还包括在沉积所述

保护性涂层之后对所述基质(110)进行热处理。

12. 如权利要求 11 的方法,其特征不在于,热处理包括将所述基质(110)加热到 700-1200℃,保持 30 分钟到 8 小时。

13. 如权利要求 1 的方法,其特征不在于,提供所述基质(110)包括提供镍合金、铁合金和钴合金中的至少一种。

14. 如权利要求 13 的方法,其特征不在于,提供所述基质(110)包括提供一种超级合金。

15. 如权利要求 14 的方法,其特征不在于,提供所述超级合金包括提供用于在气轮机组件的热气体通道中使用的成分。

16. 如权利要求 1 的方法,其特征不在于,提供基质(110)包括提供包括至少一种涂层的基质(110)。

17. 如权利要求 1 的方法,其特征不在于,提供所述等离子沉积靶(108)包括提供用铸造和粉末冶金工艺中的至少一种生产的靶(108)。

18. 如权利要求 1 的方法,其特征不在于,将所述保护性涂层沉积在所述基质(110)上还包括对所述基质(110)施加负偏压。

19. 如权利要求 18 的方法,其特征不在于,施加所述负偏压包括施加 -10 伏至-1000 伏的偏压。

20. 如权利要求 19 的方法,其特征不在于,施加所述负偏压包括施加 -50 伏至-250 伏的偏压。

21. 如权利要求 1 的方法,其特征不在于,将所述保护性涂层沉积在所述基质(110)上还包括研磨所述基质(110)。

22. 如权利要求 1 的方法,其特征不在于,沉积所述保护性涂层包括沉积厚度为 5-250 微米的保护性涂层。

23. 如权利要求 22 的方法,其特征不在于,沉积所述保护性涂层包括沉积厚度为 25-75 微米的保护性涂层。

24. 如权利要求 1 的方法,其特征不在于,所述方法还包括用一个隔热涂层对所述保护性层进行涂覆。

25. 如权利要求 24 的方法,其特征不在于,用一个隔热层涂敷所述保护性层包括用含有钇稳定化的锆的隔热涂层涂敷所述保护性层。

26. 如权利要求 1 的方法,其特征不在于,沉积所述保护性涂层包括形成含有至少 80%体积的单一相的保护性涂层。

27. 如权利要求 26 的方法,其特征不在于,沉积所述保护性涂层包括

形成含有至少 80%体积的 B2-结构铝化物中间金属相的保护性涂层。

28. 如权利要求 1 的方法，其特征在于，沉积所述保护性涂层包括形成含有至少两种相的保护性涂层。

29. 如权利要求 28 的方法，其特征在于，沉积所述保护性涂层包括形成包括 B2-结构铝化物中间金属相和铝化铂的保护性涂层。

30. 一种保护制品免受高温、氧化环境损害的方法，该方法包括：

提供一种含有镍基超级合金的基质(110)；

提供一种等离子沉积靶(108)，所述靶(108)包括一种合金，所述合金含有 2-25 原子%的铬、最高达 4 原子%的选自锆、钨、钽、硅、钇、钛、镧、铈及其组合的材料、最高达 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料，其余为铝；

通过等离子沉积方法用所述靶(108)在所述基质(110)上沉积一个保护性涂层，其中，在沉积所述保护性涂层期间，对所述基质(110)施加负偏压；在沉积所述保护性涂层之后，对所述基质(110)进行热处理；

其中，在所述热处理之后，所述保护性涂层包括 B2-结构铝化物中间金属相。

31. 如权利要求 30 的方法，其特征在于，所述方法还包括：

用含有铂、钨、镍和钴中的至少一种的金属层涂敷所述基质(110)；和在用所述金属层涂敷所述基质(110)之后，对所述基质(110)进行热处理。

32. 一种用于高温、氧化环境的制品，包括：

一种基质(110)；和

沉积在所述基质上的涂层，所述涂层包括：

2-25 原子%的铬，达 4 原子%的选自锆、钨、钽、硅、钇、钛、镧、铈及其组合的材料，

最高达 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料，和
其余为铝。

保护制品免受高温、氧化环境损害的方法和这种制品

技术领域

本发明涉及抗氧化涂层。更具体地讲，本发明涉及用等离子沉积的涂层保护制品免受高温、氧化环境损害的方法。本发明还涉及适用于离子沉积方法的材料组合物。

背景技术

镍（Ni）、钴（Co）和铁（Fe）基合金，通常被用于生产用于高温、高氧化环境中的制品。所述制品包括用于涡轮系统中的部件，例如，但不限于飞机涡轮机，陆基涡轮机，和海基涡轮机等。为了在所述环境中生存，用所述合金制成的制品通常需要涂层，本文称之为“高温涂层”，以便保护底层合金免受氧化和热腐蚀。在某些场合下，所述高温涂层可能起着粘接涂层的作用，以便保持隔热涂层。所述高温涂层通常是铝化镍（NiAl）-基的材料，有时候通过添加铂（Pt）进行改性，以便形成铂镍铝基涂层。在其他场合下，所述高温涂层是包括铬（Cr），铝（Al）和铁、镍、和钴中的至少一种的合金；所述合金在本领域中通常被称为“MCrAlX涂层”，其中，M表示包括铁、镍和钴中的至少一种的材料，而X表示下文所披露的其他活性元素。

业已发现，添加诸如锆、钨、硅、钛、钽、铈和钇之类的活性元素，能有效改善铝化镍基的和 MCrAlX-基的涂层的性能。不过，以节省成本的方式将所述活性元素添加到所述涂层中，在技术上一直被证实是一个重大挑战。例如，尽管业已将电子束物理蒸汽沉积（EBPVD）用于沉积 NiAl 基和 MCrAlX-基涂层，但是，证实了要保持对所述活性元素的组成控制是困难的，会导致涂层性能的不可接受的波动性。化学蒸汽沉积（CVD）技术也存在组成不一致的问题，这一问题随着所需要的涂层合金组成复杂性的增加而增加。

等离子沉积（IPD）方法，提供了代替 CVD 和 EB-PVD 进行高温涂层沉积的一种诱人的替代方案，与前者相比，在组成控制和较低的生产成本方面都具有优点。不过，产生沉积物的 NiAl-基的靶材料非常脆弱，限制了 IPD 在生产环境中的应用。

因此,有必要提供具有改善了的性能、一致性和节省成本的高温涂层。还需要适合用作 IPD 涂层方法的靶的材料,它具有更可靠的、节省成本的性能。

发明内容

为了满足上述和其他要求,提供了本发明的实施方案。

根据本发明的第一方面,提供了一种用于保护制品免受高温、氧化环境损害的方法,包括:提供基质;提供等离子沉积靶,所述靶包括一种合金,所述合金包含 2-25 原子%的铬、最高可达 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料,以及最高可达 4 原子%的选自锆、钎、钽、硅、钇、钛、镧、铈及其组合的材料其余为铝;以及通过等离子沉积方法,用所述靶将保护性涂层沉积在所述基质上。

根据本发明的第二方面,提供了一种保护制品免受高温、氧化环境损害的方法,包括:提供含有镍基超级合金的基质;提供等离子沉积靶,所述靶包括一种合金,所述合金含有 2-25 原子%的铬、最高可达 4 原子%的选自锆、钎、钽、硅、钇、钛、镧、铈及其组合的材料、最高可达 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料,其余为铝;通过等离子沉积方法用所述靶在所述基质上沉积一个保护性涂层,其中,在沉积所述保护性涂层期间,对所述基质施加负偏压;在沉积所述保护性涂层之后,对所述基质进行热处理;其中,在所述热处理之后,所述保护性涂层包括 B2-结构铝化物中间金属相。

根据本发明的第三方面,提供了一种用于高温、氧化环境的制品,包括:基质;以及沉积在所述基质上的涂层,所述涂层包括: 2-25 原子%的铬,达 4 原子%的选自锆、钎、钽、硅、钇、钛、镧、铈及其组合的材料,最高达 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料,其余为铝。

一种实施方案是一种保护制品免受高温、氧化环境损害的方法。该方法包括提供一种基质、提供一种等离子沉积靶、以及通过等离子沉积方法用所述靶在所述基质上沉积保护性涂层。所述靶包括大约 2-大约 25 原子%

的铬并且其余为铝。

第二种实施方案是一种合金，包括：

大约 2-大约 25 原子%的铬，

最高可达大约 4%原子的选自锆、铪、钽、硅、钇、钛、镧、铈及其组合的材料。

最高可达大约 0.2%的选自碳、硼及其组合的材料；和
其余为铝。

第三种实施方案是一种用于等离子沉积方法的靶，包括本发明的合金。

第四种实施方案是一种用于高温、氧化环境的制品。包括一种基质和沉积在该基质上的涂层，以及构成本发明制品的涂层。

附图说明

通过结合附图阅读以下详细说明，可以更好地理解本发明的其他特征、方面和优点，在附图中，类似的编号表示类似的部件，其中：

图 1 是一种等离子沉积装置的示意图。

具体实施方式

等离子沉积（IPD）是一种物理蒸汽沉积方法，该方法业已被用于诸如耐磨涂层、装饰涂层和耐高温涂层的工业用途中。参见图 1，典型的 IPD 涂层装置 100 部分包括一个真空室 102，在它上面安装了一个阴极电弧源 104。阴极电弧源 104 与第一直流电源 106 连接，并且部分包括靶 108。它是由要沉积的材料制成的。在所述 IPD 方法中，扫过所述阴极电弧源 104 的电弧使靶 108 表面上的材料蒸发，然后使蒸发的材料沉积在基质 110 上。在电弧放电时，阴极电流集中在小的、能量极高的阴极电弧点上，在高度离子化的金属蒸汽的等离子体中产生电子流。由于所述电弧方法的高能量，靶材料的所有合金元素被均匀地喷射，促进了材料从靶 108 向基质 110 的均匀的和可预测的组成转移。该方法通常是在 10^{-3} - 10^{-6} Torr 的真空度中进行的。与其他 PVD 方法相反，不需要用坩埚材料来容纳熔融材料。因此，IPD 优选能产生高纯度的、密集的、多成分的涂层。

本发明的实施方案包括一种使用基于 IPD 方法的涂层方法保护制品免受高温、氧化环境损害的方法。在所述实施方案中，提供了基质 110。本

文所使用的术语“基质”表示随后要在它上面沉积涂层的任何制品。基质 110 包括镍合金、铁合金和钴合金中的至少一种。例如，在某些实施方案中，包括高强度、高温类型的合金。这种合金在本领域中被称为“超级合金”。在具体实施方案中，提供了一种超级合金基质，包括提供用于在气轮机组件的热气体通道中使用的部件。所述部件的例子包括，但不局限于涡轮机叶片、桨叶、内燃机部件，如衬里和过渡部件。本发明的方法适合用作保护新制品的方法，并且用作保护以前业已使用过的制品的方法。例如，本发明的方法适合用于修复事先业已在高温、氧化环境中使用过的制品的方法，如气轮机组件。因此，在本发明的某些实施方案中，所提供的基质 110 包括至少一种涂层。根据基质 110 上的涂层的组成和条件，可以在使用本发明的方法之前，除去所述涂层，或者提供具有结合的所述涂层的基质。

提供了 IPD 靶 108。靶 108 包括大约 2-大约 25 原子%的铬，其余为铝。将这种合金组成用于靶 108，与生产 NiAl-基的涂层的其他方法相比具有若干优点。在本发明的实施方案中，用于靶 108 的材料与常用的 NiAl-基的材料相比成本明显更低，更便于机械加工。另外，用于本发明的 IPD 方法的良好组成转移特征，使得能够将活性元素控制很好地结合到所述涂层方法中。

因此，在某些实施方案中，所提供的靶 108 还包括锆、钎、钽、硅、钇、钛、镧、铈、碳和硼中的至少一种。在某些实施方案中，靶 108 还包括最高可达大约 4 原子%的选自锆、钎、钽、硅、钇、钛、镧、铈及其组合的一种材料；和最高可达大约 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料。在一个具体实施方案中，靶 108 包括大约 9 原子%的铬，大约 1 原子%的锆，最高可达大约 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料，其余为铝。在另一个实施方案中，靶 108 包括大约 9 原子%的铬，大约 1 原子%的锆，大约 2 原子%的钽，最高可达大约 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料，其余为铝。在另一种替代实施方案中，靶 108 包括大约 9 原子%的铬，大约 1.5 原子%的钎，大约 1.5 原子%的硅，最高可达大约 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料，其余为铝。本领域技术人员可以理解的是，用于靶 108 的合金组成的具体选择，取决于若干因素，包括基质 110 材料的选择，和受保护制品将要承受的环境的类型。

在一种典型的市售 IPD 涂层装置中，靶 108 是具有简单形状形式的，

例如，但不局限于柱状。上述适合作为靶 108 材料的材料是通过本领域公知的材料加工方法生产的。本领域技术人员可以理解的是，常用的冶金和生产方法适用于生产所述合金，并且在生产所述合金时掺入 IPD 靶，以使用于本发明的实施方案中。因此，在某些实施方案中，提供了等离子沉积靶 108，包括提供用至少一种铸造和粉末冶金工艺生产的靶 108。

通过上述 IPD 方法，用靶 108 将一种保护性涂层沉积在基质 110 上。在某些实施方案中，对基质 110 施加负偏电压，例如，通过与基质 110 连接的第二直流电源 112 提供。施加负的偏电压导致了在 IPD 涂层期间基质加热的增强，并且这种加热会导致沉积材料的元素和基质 110 的材料之间的混合和反应，以便在原位形成有利的涂层组合物。例如，在基质 110 包括镍基超级合金的实施方案中，在用靶 108 进行富铝合金的 IPD 涂层期间，偏压基质 110 会导致在两种材料之间发生相互作用，将保护性涂层从铝合金涂层（其组成与 108 的组成类似或相同）转移到包括 NiAl-基的材料的基质上。在某些实施方案中，施加负偏压包括施加大约-10 伏到大约-1000 伏的偏压，例如，大约-50 伏到大约-250 伏的偏压。偏压的具体值的选择取决于，例如，希望在沉积材料和基质 110 材料之间发生的相互作用的数量和类型。在另一种实施方案中，将所述保护性涂层沉积在所述基质上，还包括研磨所述基质，这样能以类似于施加偏压的方式加热所述基质，导致上述相互作用。

所述保护性涂层的厚度通常是由多种因素决定的，例如，受保护的基质 110 的预期遭遇的温度和时间。在某些实施方案中，所沉积的保护性涂层的厚度为大约 5 微米-大约 250 微米。在具体实施方案中，所述涂层厚度为大约 25 微米-大约 75 微米。另外，通过本发明方法生产的保护性涂层，适合用作隔热涂层系统的粘接涂层。因此，在本发明的某些实施方案中，所述方法还包括用一种隔热涂层对所述保护性涂层进行涂层，例如，含有钇-稳定化的锆的隔热涂层。所述隔热涂层的涂敷，是通过若干种合适的方法中的任意一种实现的，包括，但不局限于等离子喷雾和物理蒸汽沉积。

本发明的实施方案包括上述方法的变化形式。在某些实施方案中，本发明的方法还包括在沉积所述保护性涂层之前，用一个金属层对基质 110 进行涂覆。若干种涂覆方法中的任意一种都适合用该金属层对基质 110 进行涂覆，包括但不局限于电镀、无电镀、化学蒸汽沉积和物理蒸汽沉积。在某些实施方案中，所述金属层是以大约 2-大约 25 微米的厚度沉积的，

并且在具体实施方案中,所述金属层的厚度在大约 2-大约 6 微米范围内。在某些实施方案中,所述金属层包括铂、钯、镍和钴中的至少一种。镍或钴在所述金属层中的应用,使得所述材料可以随后与所述保护性涂层起反应,以便形成诸如铝化镍的理想的高温相。具有金属层的涂层 110 具有包括铂和钯中的至少一种的金属层,在沉积所述保护性涂层之前,使该方法具有形成诸如铂改性的铝化镍基的保护性涂层的潜力。在某些实施方案中,在用所述金属层对基质 110 进行涂覆之后,对基质 110 进行热处理,例如,在大约 700℃-大约 1200℃的温度下,处理大约 30 分钟-大约 8 小时。该热处理步骤能够混合所述金属层材料和所述基质材料,以便,例如在基质 110 的表面上形成富含铂的、具有镍的层。

随后按照本发明的方法沉积富含铝的合金,同时使所述富含铝的材料与诸如在上面的例子中所披露的富含铂的具有镍的基质 110 相互作用,可以产生铂改性的铝化镍基的保护性涂层。所述相互作用可以在 IPD 涂层步骤中通过按上文所述方法施加偏压或通过研磨基质 110 在原位完成。另外,在某些实施方案中,本发明的方法还包括在沉积所述保护性涂层之后,对所述基质进行热处理。上述用于热处理所述金属层的热处理时间和温度,同样适用于热处理所述保护性涂层。该热处理可用于与偏压或研磨基质 110 结合,以便进一步加强涂层和基质材料之间的相互作用,或者在 IPD 涂层中没有产生明显的相互作用的实施方案中,在沉积所述保护性涂层之后,对所述基质的热处理可用于导致完整的相互作用。

上述热处理、基质偏压、基质研磨及其组合的使用,通常是为了在基质 110 的表面上产生保护性涂层,通过导致来自所述基质的元素与在 IPD 方法期间沉积的富铝合金相互作用,以便形成各种保护性材料。上文业已披露了涂敷 Ni 基基质以便形成合金的 NiAl-基的保护性涂层的例子。优选的是,本发明的方法不需要 NiAl-基的靶 108 就能形成这样的涂层。这种靶的生产明显比根据本发明实施方案的靶 108 的生产更复杂,并且更脆弱。

本领域技术人员可以理解的是,通过选择基质 110,靶 108,热处理组合,以及在某些实施方案中通过选择金属层,可将本发明的方法用于控制所述保护性涂层的组成。在某些实施方案中,沉积所述保护性涂层,包括形成含有至少 80%体积的单一相的保护性涂层,例如, NiAl-基高温涂层中常见的 B2-结构铝化物中间金属相。在其他实施方案中,沉积所述保

护性涂层包括形成包括至少两种相的保护性涂层,例如,上述 B2-结构铝化物中间金属相和铝化铂 PtAl_2 ,后者通常出现在铂改性的铝化镍基的高温涂层中。因此,本发明的方法可用于某些实施方案中,用于产生具有通常用于工业领域的结构、组成和特性的涂层,如保护性高温涂层。

为了进一步利用上述实施方案的优点,本发明的另一种实施方案是一种用于保护制品免受高温、氧化环境损害的方法,该方法包括:

提供一种含有镍基超级合金的基质 110,

提供一种等离子沉积靶 108,靶 108 含有

大约 2 原子%-大约 25 原子%的铬,

最高可达大约 4 原子%的选自锆、钨、钽、硅、钇、钛、镧、铈及其组合的材料,

最高可达大约 0.2 原子%的选自碳、硼及其组合的材料,其余含有铝;

通过等离子沉积方法,用所述靶 108 在所述基质 110 上沉积一个保护性涂层,其中,在沉积所述保护性涂层期间对所述基质 110 施加负偏压;和

在沉积所述保护性涂层之后,对所述基质 110 进行热处理,

其中,在热处理之后,所述保护性涂层包括 B2-结构的铝化物中间金属相。用包括铂、钨、镍和钴中的至少一种的金属层对基质 110 进行涂覆的额外步骤,并且上文所述的在用所述金属层对基质 110 进行热处理也可适用于本实施方案。

如上文所述,本发明的方法优选能够使用较廉价的、便于机械加工的富铝合金形成,例如铝化物基的保护性涂层。因此,本发明的实施方案还包括适用于本发明方法中的合金。该合金在上文结合提供 IPD 靶 108 的步骤进行讨论时业已披露过,同时披露了在所述组合物范围内的特定合金的多个例子。本发明的实施方案还包括用于等离子沉积工艺中的靶,包括上文所述的本发明的合金;并且,其他实施方案包括用于在高温、氧化环境中使用的制品,其中,所述制品包括一种基质,和沉积在该基质上的涂层,并且,所述涂层包括上文所述的本发明的合金。

尽管本文披露了各种实施方案,通过本说明书能够理解的是,本领域技术人员在所附权利要求书限定的本发明的范围内,可以对各种要素加以组合、改变、提出等同方案或改进。

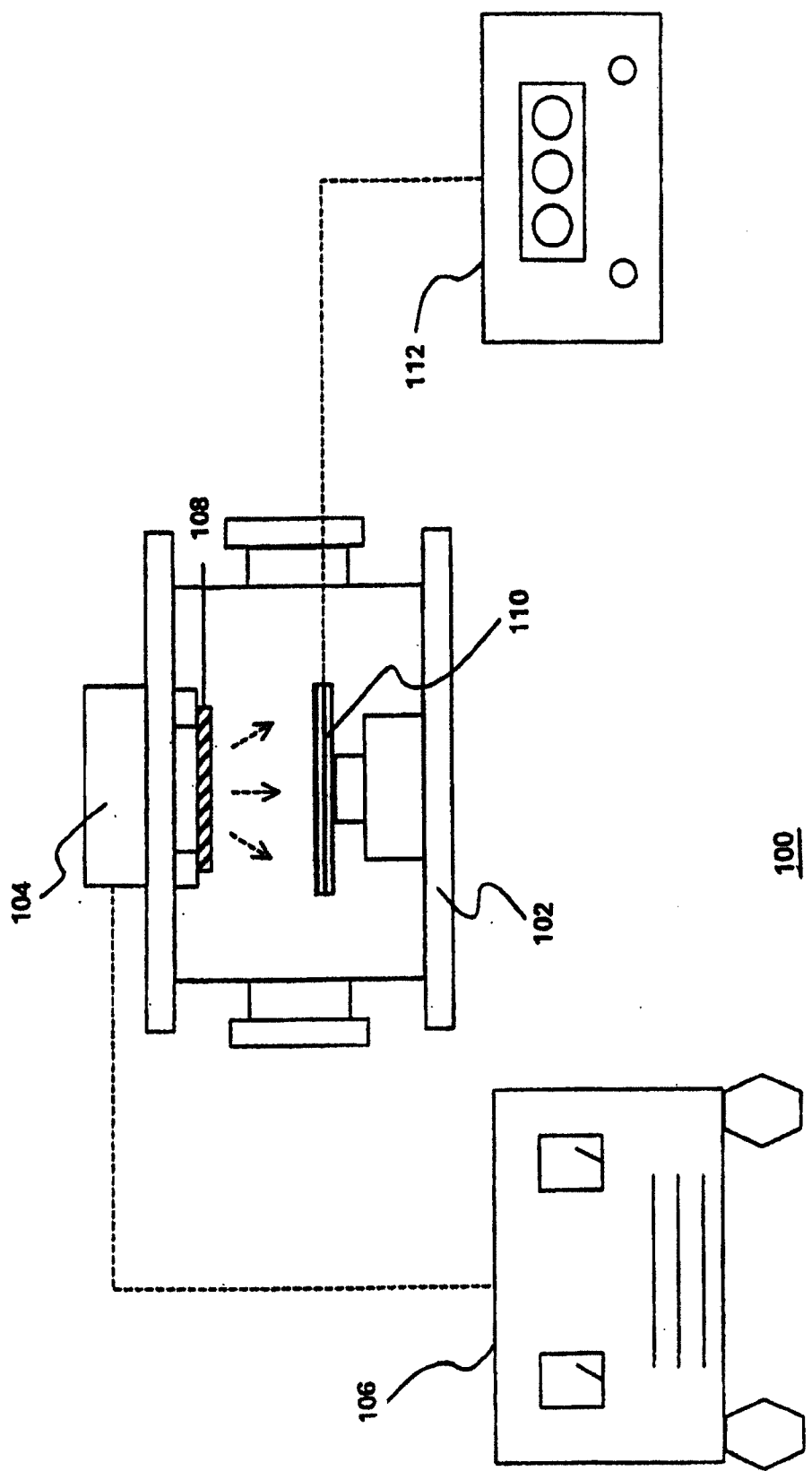


图 1