[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C23C 4/04
C23C 4/10

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95107093.2

[45]授权公告日 2001 年 7 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1068387C

[22]申请日 1995.6.23 [24]颁证日 2001.3.29
[21]申请号 95107093.2
[30]优先权
[32]1994.6.24 [33]US [31]264888
[73]专利权人 普拉塞尔·S·T·技术有限公司
地址 美国康涅狄格州
[72]发明人 T·A·泰勒 J·K·克纳普
[56]参考文献

CN1043641A	1990. 7.11
US4578114	1986. 3.25
US4687678	1987. 8.18
WO9324672	1993.12. 9
审查员 魏保志

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 齐曾度

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种分散有氧化物的金属铬铝钇基涂层的生产方法

[57]摘要

一种生产 M 选自铁、钴、镍和其混合物的 MCrAlY 基涂层的热喷涂方法，其中 该热喷涂方法中的燃料—氧化剂混合物中的氧将大部分的钇转化为 Y_2O_3；小部分的铝转化为 Al_2O_3，并且铝和钇的存在量小于涂 层的 15%(体积)。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种生产 M 选自铁、钴、镍和其混合物的 MCrAlY 基涂层的方法，该方法包括用爆震枪和使用一种气体燃料一氧化剂混合物，将 MCrAlY 基粉末组合物热喷涂到基体表面，所说气体燃料一氧化剂混合物包括一种氧化剂和选自饱和和不饱和烃的至少一种可燃性气体，其中氧与碳的原子比为 1.045：1 至 1.10：1；大部分的钇转化为 Y_2O_3；小部分的铝转化为 Al_2O_3，并且铝和钇的氧化物相小于涂层的 15%（体积）。

2. 权利要求 1 的方法，其中已涂覆基体被加热到 800℃以上温度，加热时间足以使燃料一氧化剂混合物中的氧与粉末组合物中的钇和铝进行稳定反应，形成所需量的 Y_2O_3 和 Al_2O_3。

3. 权利要求 1 的方法，其中的 MCrAlY 基粉末组合物还包含选自钪、钍、镧、硅、铪、钽、铈、钨、铌、锆和镱中至少一种元素。

4. 权利要求 1 的方法，其中的可燃烧气体是乙炔和丙烯的混合物，氧与碳的原子比为 1.05：1 至 1.10：1；大部分的钇转化为 Y_2O_3；小部分的铝转化为 Al_2O_3；铝和钇的氧化物相小于涂层的 15%（体积）。

5. 权利要求 1 的方法，其中可燃烧气体是乙炔和丙烯的混合物，氧与碳的原子比为 1.05：1 至 1.08：1；主要量的钇转化为 Y_2O_3；小部分的铝转化为 Al_2O_3；铝和钇的氧化物相小于涂层的 15%（体积）。

6. 一种涂覆以包括 MCrAlY 基材料的热喷涂层的基体，其

中M选自铁、钴、镍和其混合物，并且其中至少 90wt%的钇组分是以 Y_2O_3 的形式存在；最高可达 30wt%的铝组分是以 Al_2O_3 的形式存在，并且其中所述 Y_2O_3 和 Al_2O_3 在涂层中的存在量为小于 15%（体积）。

说　明　书

一种分散有氧化物的金属铬铝钇基涂层的生产方法

本发明涉及使用气体的燃料/氧混合物，在基体表面上热喷涂一种金属铬铝钇(MCrAlY) 基粉末组合物的方法，其中使用含足量氧的燃料混合物，从粉末组合物的钇部分基本形成 Y_2O_3，及从粉末组合物的一部分铝中形成Al_2O_3。

在工业上为各种目的和在各种环境中使用着许多良好的抗氧化和腐蚀的涂层。已经为此目的研制了各种铁基、钴基或镍基超级合金制品，用于如航空，和用作叶片、轮叶、封条和用于气体涡轮发动机的其它部件。在这些应用中，重要的是这些制品对过度氧化和硫化具有足够的保护，因为这种腐蚀会影响制品的使用寿命而使性能下降或产生安全问题。尽管各种超级合金具有高度的耐蚀性，但是当这些超级合金操作在暴露于高温环境中时，这种耐蚀性下降。

为了增加合金或超级合金制的部件的使用寿命，已经研制了各种涂层。开始时是使用铝化物涂层来提供耐腐蚀外层，但这种涂层受到机械或热引发的变形时产生裂缝。另一类研制的涂层是 MCrAlY 外涂层，其中 M 代表一种过渡金属元素，如铁、钴或镍。已经发现这种涂层在延长合金元件在高温环境中的使用寿命方面，比铝化物涂层更有效。

现在常用 MCrAlY 涂层在超级合金上的问题是，在高温环境中长时间暴露后，涂层元素与基质元素之间相互扩散。涂层铝扩散到基

质中引起的损失，由涂层中的铝化物贫化层的存在所指示。有些基质元素，如钛，已发现经该MCrAlY涂层扩散进入外表面氧化物皮中，并使该氧化物皮的保护性下降。因此，需要改进现行MCrAlY涂层来降低这种相互扩散效应。

虽然MCrAlY属对超级合金具有良好抗氧化和抗腐蚀的成功的涂层之列，但对MCrAlY涂层仍然进行了改进。

U. S. P. 3993454号公开了在升高的温度下，对镍和钴的超级合金部件特别适合保护的涂层。该类涂层的保护性质，是由于在抗氧化/腐蚀的涂层表面形成氧化铝层。这类涂层含铝、铬和选自镍和钴之一的一种金属或其混合物。这类涂层还含有少量限制量的铪，铪可大为改进涂层表面的氧化铝保护膜的粘附性和耐用性。U. S. P. 4585481公开了一种类似涂层，只是与硅一起使用钇和铪。

本发明的目的之一是提供一种生产氧化物分散在涂层中的MCrAlY基涂层的热喷涂方法。

本发明的目的之二是提供一种使用爆震枪生产MCrAlY基涂层的方法，其中该涂层中分散有氧化物。

本发明的目的之三是提供一种MCrAlY基涂层，其中Y基本上是以Y_2O_3形式，小部分的Al是以Al_2O_3的形式存在。

本发明涉及生产MCrAlY基涂层的方法，其中M选自铁、钴、镍和其混合物，该方法包括使用爆震枪等手段，对基体表面热喷涂MCrAlY基粉末组合物，该方法中使用一种气体燃料一氧化剂混合物，该混合物包括一种氧化剂和选自饱和不饱和烃的至少一种可燃气体，其中氧与碳的原子比在1.05：1至1.10：1之间或者在1.045：1和1.10：1之间，优选1.05：1和1.08：1之间，最优选约1.06：1，该涂层含至少70%、以Y_2O_3形式

的 Y 组分和最多达 30%、以 Al_2O_3 形式的铝组分。氧在涂层中存在的量优选至少 1.5wt%，而更优选至少约 2.5wt%。一般而言，氧最多不超过涂层的 4wt%。

使用爆震枪的爆震手段进行火焰电镀，可用于生产本发明的涂层。一般地，爆震枪主要由流体冷却的枪管组成，它有约 1 英寸内径。通常将氧和乙炔的混合物与涂料粉末一起供给枪内。该氧－乙炔燃料气体混合物点火，产生爆震波，爆震波传向枪筒下部，由此涂料受加热并推出枪膛，射向待涂物件。U. S. P 2714563 公开了使用爆震波用于火焰喷涂的方法和设备。该美国专利的说明书内容在此引入作为参考，就好象其全部内容在本说明书中引录。在某些应用中，可能需要用氮或氩等惰性气体稀释氧－乙炔燃料混合物。已发现这种气体稀释剂会降低火焰温度，虽然它不参加爆震反应。U. S. P. 2972550 公开了稀释氧－乙炔燃料混合物的方法，使所用的爆震电镀法能增加涂料组分的数目，并也给可得到的涂层以新而更广阔的应用。该美国专利的说明书在此引入作为参考，就好象其全部内容在本说明书中引录。在其它应用方面，也可与乙炔一起使用一种第二燃烧气，这种气体优选丙烯。两种燃烧气的应用公开于美国专利 4902539 号中，其全部说明书在此引为参考。

本发明的一个特点是更高含量的铝可以用于 MCrAlY 基粉末组合物中，因为一些铝要与燃料混合物中的氧反应生成 Al_2O_3。已经发现，每密耳涂层厚度的寿命基本上与涂层中的含铝量成正比。因此含 12wt% 铝的寿命预料比含 8% 铝的长 50%。另一方面，铝含量更高的涂层在每密耳具有同样寿命的情况下能暴露于更高温度下。由气体燃料－氧化剂混合物和 MCrAlY 基粉末组合物产生的氧化物相

的出现，使氧气将优选与具有最高氧化物生成自由能的涂层组分的金属元素反应。在典型的 MCrAlY 合金中，钇和铝具有最高的元素的氧化物生成自由能，并由于钇的氧化物生成自由能比铝的高，钇将基本上转化为 Y_2O_3，例如 90wt% 或更高，而小部分的铝将转化为 Al_2O_3，对于典型的 MCrAlY 组合物和氧含量约为 2% 时例如低于约 30wt%。一般在涂层中分散的氧化物应低于 15 体积%，优选低于 10 体积%，并至少应高于 4 体积%。一般低于 30wt% 铝应转化为 Al_2O_3，优选低于 25wt% 铝应转化为 Al_2O_3。因为铝存在于涂层中是需要的，仅少量的铝转化为 Al_2O_3 会有效地减少铝从涂层向基体材料中的扩散，并可有效地减少铝向外表面转化，外表面在其计划的使用中将形成表面氧化物。这种铝扩散反应已经被观察到，并被考虑为有关涂层的寿命降低机理。据信，分散于涂层中的 Al_2O_3 的形成将有效减少铝从涂层扩散出来，这样留在涂层中的铝将给涂层以更长的使用寿命。此外，分散的氧化物相会强化涂层在高温环境下的使用。根据本发明，推荐在 MCrALY 基涂层中使用更高含量的铝，以补偿少量的形成 AL_2O_3 的铝。本发明的涂层可以用作为单层的 MCrALY 基环境涂层，或用作为热障涂层用的加强型粘结涂层。本发明中用的粉末优选由真空熔融氩雾化方法制得的粉末。

为了控制用于形成 AL_2O_3 的铝的比例，在气体燃料氧化剂混合物中氧与碳的原子比可被调节到 1.045:1 和 1.10:1 之间。在燃料中氧的比例越大，铝转变为 AL_2O_3 的部分就越多。生产的涂层最好经过热处理，以进一步稳定生成的氧化物。这种热处理可在 800℃或 800℃以上温度进行，优选在 1000℃或 1000℃以上进行，热处理的时

间为要使生成的氧化物基本上稳定。加热的时间可为 2 至 10 小时，优选 3－5 小时。

本发明的 MCrAlY 粉末组合物可含铬 10－50wt%，优选 15－40wt%，更优选17－30wt%，铝的含量为 4－20wt%，优选 6－18wt%，更优选 7－16wt%，钇的含量为0.1－1.0wt%，优选 0.2－0.8wt%，更优选 0.2－0.6wt%，其余为铁、钴、镍或其混合物。如果需要，粉末组合中还可加入其它组分，如选自钪、钍、镧、硅、铪、钽、铈、钨、铌、锆和镱中至少一种元素或这些元素的混合物其加入量随加入的目的而改变，但在多数应用中，其量以 MCrAlY 粉末组合物的重量为基准，以 0.5－10%优选 1－7%为宜。适宜的粉末组合物的实例列于表 1。

表 1

元素－组合物的重量百分数

COMPOSITION	Co	Ni	Cr	Al	Y	Ta
NiCrAlY	--	平衡量	15-25	7-14	0.1-1	
CoCrAlY	平衡量	--	10-50	4-12	0.1-1	
NiCoCrAlY	10-40	Bal.	17-30	7-16	0.1-1	
CoCrAlYTa	30-83	--	10-50	4-12	0.1-1	1-5
NiCrAlYTa	--	47-72	15-25	7-14	0.1-1	1-5

本发明所用的气体燃料－氧化剂混合物的可燃性气体，可以是选自下列气体的至少一种气体：乙炔（C_2H_2）、丙炔（C_3H_6）、甲烷（CH_4）、甲基乙炔（C_3H_4）、丙烷（C_3H_8）、乙烷（C_2H_6）、丁二烯（C_4H_6）、丁烯（C_4H_8）、丁烷（C_4H_{10}）、环丙烷（C_3H_6）、丙二烯（C_3H_4）、环丁烷（C_4H_8）和环氧乙烷（C_2H_4O）。优选的燃料混合物包括单纯乙炔气，或它与丙炔等至少一种可燃性气体的混合物。

如果需要，一种惰性气体，如氮气可以加到气体燃料混合物中，加入量按可燃性燃料和氧气的体积计，为 20－50 体积%，优选

30－40 体积%。使用爆震枪时，气体燃料－氧化剂混合物的流速在10－14 英尺^3/分，优选 11－13 英尺^3/分之间可变，点火速度为每秒钟 4－10 次，优选 7－9 次可变。枪筒中粉末加料速度为 5－35 克/分，优选 15－25 克/分可变。这些参数的选择是使所需的氧量可与铝和钇反应，生成最终涂层中所需量的 Al_2O_3和 Y_2O_3。

生产本发明的涂层的另一方法可以是用高速氧－燃料，包括所谓超声火焰喷涂涂布法。在这些方法中，氧和一种燃料气体连续燃烧，因而形成一种高速气流，向该气流中注入涂层组合物的粉末材料。粉末颗粒被加热至接近于熔点，被加速并冲向待涂布表面。通过撞击，粉末颗粒向外流动，形成相互交盖的、薄的透镜状颗粒和突起。当使用与含碳型燃料进行高速氧－燃料技术用于沉积该涂层时，以英尺^3/小时表示的氧气与燃料之比应为 9: 1 至 4: 1，优选 7: 1 至5: 1。当使用氢燃料进行高速氧－燃料技术时，以气体摩尔数为基准的氧与氢之比应大于 0. 5: 1。

本发明的涂层材料非常适合于涂布由钛、钢、铝、镍、钴、它们的合金等制成的基体。

实例 1

在 IN718 基杆上制备三种涂层，在 1975°F 在真空中热处理 4 小时，磨平，并受喷砂处理。每种涂层的样品在 1900°F 和 2000°F 的两种循环氧化试验中被测试。在这些试验中，带涂层的杆在热区中放置 50 分钟，然后再冷却 10 分钟。经这样的试验后，截取杆的横截面，粘贴在环氧树脂上并打磨之，以显露出表面氧化物层和其下方的铝化物贫化层的情况。

这三种涂层是：以带有同轴氩屏蔽的等离子体火焰制得的涂层

A; 用爆震枪(D－Gun) 在氧与碳的原子比为 1.06: 1.00 的条件下，使用与等离子体火焰涂层A 所用相同的粉末制得的涂层 B; 和涂层 C, 涂层 C 的制法与涂层 B 的上述制法相同，不同之处是在爆震法进行期间，加入附加的铝，以补偿转化为氧化铝的金属铝的量。

已经发现 (表 2)，原始等离子体火焰涂层给出了良好抗氧化性，同时外部铝化物贫化程度和氧化物皮厚度较小，表示涂层的寿命长。相同粉末的 D－枪转化在 2000°F 时具有相当的寿命，但在 1900°F 抗氧化性大为下降。这可能是由于涂层中金属合金中铝的残留量更低，约 2% 的铝已经转化为铝的氧化物。在 2000°F 时，虽然金属铝含量较低，涂层中氧化物的分散明显地帮助维持抗氧化性。最后，已发现由补偿了铝粉制成的 D－枪涂层优越于其它涂层，这在长时间试验后特别明显。它在 1900°F 下 250 小时后的贫化程度仅为等离子体涂层的二分之一，它在 2000°F 下 160 小时后的贫化程度比其小三分之一。该涂层具有金属铝含量高的优点，且其涂布方法使铝氧化物分散遍及涂层之中。

表 2

涂布装置	氧碳比.	外部铝化物贫化区及氧化物皮的平均厚度(密耳)			
		1900°F		2000°F	
		114 小时	250 小时	80 小时	160 小时
A* 等离子体焰	--	.33	.97	.45	.61
B* 爆震枪	1.06	.59	ctg gone	.46	.54
C** 爆震枪	1.06	.49	.48	.31	.41

粉末组成：* 21.8Co－17.2Cr－12.5Al－0.6Y－余量 Ni;

* 22.2Co－17.0Cr－14.4Al－0.7Y－余量 Ni。

实例 2

使用补充铝的粉末和爆震枪，应用比例可变的氧和丙烯的混合气体以产生不同的氧碳比，制备三种涂层。涂层涂布在 IN718 杆上，涂布后进行热处理和后加工处理，并按实例 1 所述进行氧化测试。

已经发现，在低氧碳比 1: 1 时，涂层开始时抗氧化性极好，如表 3 的在1900°F 下 114 小时和在 2000°F 下 80 小时的数据所示。然而，在更长时间后，在两种温度下涂层均具有相对高的贫化值。在氧碳比为 1.03: 1 时，涂层在长期氧化试验中显示出更稳定。在氧碳比为 1.06: 1 时，得到的涂层具有低的起始氧化速率和长期抗氧化性的最佳结合。

表 3

		外部铝化物贫化区及氧化物皮的平均厚度(密耳)			
		1900°F		2000°F	
D 枪涂层	氧碳比	114 小时	250 小时	80 小时	160 小时
A	1.00:1	.35	1.31	.26	.48
B	1.03:1	.38	.46	.32	.57
C	1.06:1	.52	.42	.31	.41

* 所有涂层用的起始粉末组合物:

22.2Co－17Cr－14.2Al－0.7Y－余量 Ni

实例 3

化学分析实例2涂层C的氧碳含量(表4)。基于对该涂层的化学分析，假定达到平衡及氧全部转化为最稳定的氧化物，计算Y_2O_3和Al_2O_3的量。

已经发现，爆震枪产生的涂层将所有Y转化为Y_2O_3，而将少量的Al转化为Al_2O_3。例如，涂层C计算出分散的氧化物总含量为9.1%(体积)。

表 4

		测得 wt %		计算 Vol. %				
涂层	氧碳比	氧	碳	Y_2O_3	Y_2O_3中Y的%*	Al_2O_3	Al*	Al_2O_3中Al的%
D枪产生的C涂层	1.06:1	2.34	1.05	1.2	100	7.9	10.74	18.40
等离子体基本涂层	--	0.15	0.01	1.1	100.00	0	12.50	0

* 重量百分数

应当理解，对这里所示和所述本发明的优选实施方案，在不偏离本发明的精神和范围的情况下，还可作出许多修改和变化。例如，本发明的涂层上还可覆盖以二氧化锆的顶涂层，产生性能良好的双层热障涂层。