



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114686794 A

(43) 申请公布日 2022.07.01

(21) 申请号 202210325149.1

(22) 申请日 2022.03.30

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72) 发明人 田世伟 张业飞 江海涛 张韵

杨祯彧 吴彦欣 徐伟

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限

责任公司 11237

专利代理师 张仲波

(51) Int. Cl.

C23C 4/129 (2016.01)

C23C 4/134 (2016.01)

C23C 4/11 (2016.01)

C23C 4/073 (2016.01)

C22C 14/00 (2006.01)

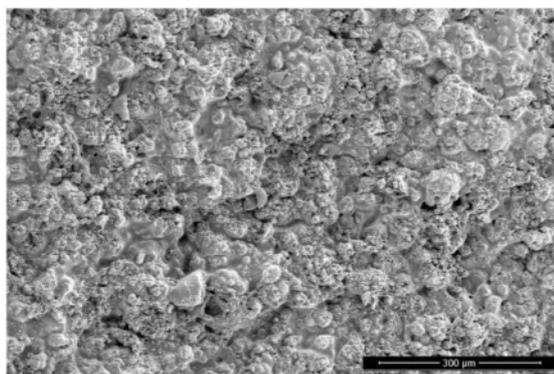
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种TiAl合金表面的纳米YSZ/NiCoCrAlYT
a复合涂层的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种TiAl合金表面的纳米YSZ/NiCoCrAlYT
a复合涂层的制备方法,属于涂层材料领域。所述的复合涂层由表层至内层依次为纳米YSZ($Y_2O_3-ZrO_2$)陶瓷层、NiCoCrAlYT
a粘结层。其制备方法为:先将TiAl合金表面进行预处理;利用超音速火焰喷涂技术在合金表面进行NiCoCrAlYT
a粘结层制备;利用大气等离子喷涂技术在粘结层表面制备纳米 $Y_2O_3-ZrO_2$ 陶瓷面层。本发明采用超音速火焰喷涂技术和大气等离子技术相结合的方法,简易高效的在TiAl合金表面制备高温性能优异且各界面结合紧密的复合涂层,利于提高TiAl合金高温抗氧化性能。



1. 一种TiAl合金表面的纳米YSZ/NiCoCrAlYTaNiTa复合涂层的制备方法,其特征在于,陶瓷面层为纳米 $Y_2O_3-ZrO_2$ 热障层,采用超音速火焰喷涂;底层为NiCoCrAlYTaNiTa粘结层,采用大气等离子喷涂;复合涂层与基体间形成机械结合,经过高温氧化后,会形成更加牢固的冶金结合。

2. 如权利要求1所述TiAl合金表面的纳米YSZ/NiCoCrAlYTaNiTa复合涂层的制备方法,其特征在于,所述陶瓷面层由5wt.%-8wt.% Y_2O_3 与 ZrO_2 纳米团聚粉末喷涂而成,所述团聚粉末的粒径为 $26\sim 53\mu m$;所述粘结层是由合金粉末NiCoCrAlYTaNiTa喷涂制成,粘结层化学成分为20-25wt.%的Co、20-25wt.%的Cr、6-10wt.%的Al、1-5wt.%的Ta、0.1-1wt.%的Y,余量为Ni,所述合金粉末的粒径为 $44\sim 74\mu m$ 。

3. 如权利要求1所述TiAl合金表面的纳米YSZ/NiCoCrAlYTaNiTa复合涂层的制备方法,其特征在于,所述复合涂层整体厚度为 $300-400\mu m$,其中纳米 $Y_2O_3-ZrO_2$ 陶瓷面层厚度为 $200-250\mu m$,NiCoCrAlYTaNiTa粘结层厚度为 $100-150\mu m$ 。

4. 如权利要求1-3任一所述TiAl合金表面的纳米YSZ/NiCoCrAlYTaNiTa复合涂层的制备方法,其特征在于具体包括以下步骤:

(1) 先将TiAl合金表面进行预处理,后将带有TiAl合金的工装安装至超音速火焰机床中;

(2) 使用超音速火焰喷涂技术将所述的合金粉末NiCoCrAlYTaNiTa喷涂至TiAl合金表面,形成粘结层;超音速火焰喷涂技术的工艺参数为:

氧气流量:1800-1900SCFH;

煤油流量:6-7GPH;

气体流量:20-25SLPM;

送粉量:4-6RPM;

喷枪与工件间距:300-400mm;

机床转速:150r/min;

(3) 停止超音速火焰喷涂,完成粘结层的制备,工装冷却至室温后,安装至大气等离子机床中;

(4) 使用大气等离子喷涂技术将纳米团聚粉末YSZ喷涂到粘结层表面,形成陶瓷面层;

(5) 停止大气等离子喷涂,完成陶瓷面层的制备,冷却至室温,得到高温抗氧化的复合涂层。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)表面预处理过程中,线切割后进行表面磨平,再使用16~24号刚玉进行喷砂处理,使用口径为10mm的喷枪,0.7GPa的工作压力,喷距为 $120\sim 150mm$,使表面粗糙度达到 $4\sim 6\mu m$ 。

6. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)制备粘结层的过程中, N_2 为保护气体,气体流量为20-25SLPM。

7. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述大气等离子喷涂技术的工艺参数为:

喷涂电压:30-35V;

喷涂电流:550-600A;

气体流量:50-55SLPM;

送粉量:4-6RPM;

喷枪与工件间距:100-200mm;

机床转速:100r/min。

8. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)制备陶瓷面层的过程中,以Ar和H₂为工作气体,其中Ar的气体流量为38-40SLPM,H₂的气体流量为12-15SLPM。

一种TiAl合金表面的纳米YSZ/NiCoCrAlYTa复合涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高温合金复合涂层制造领域,具体是使用超音速火焰喷涂和大气等离子喷涂技术相结合,在TiAl合金表面制备一种高温抗氧化复合涂层。

背景技术

[0002] TiAl合金作为一种新型的高温结构应用材料,由于其具有高比强度,低密度,优异的耐腐蚀性和稳定的高温力学性能,正逐步取代Ti合金和Ni基高温合金。近年来,TiAl合金已被研究且应用于航天航空和汽车制造等领域,如涡轮叶片、排气阀和涡轮增压器转子等。但是,当工作温度达到750℃以上时,TiAl基合金的抗氧化性能急剧下降,这主要原因是其自由表面上未形成致密的保护性氧化膜,而是形成疏松多孔的非保护性的TiO₂和Al₂O₃混合层。

[0003] 为了解决这一问题,提高TiAl基合金在高温下的抗氧化性,当前关于这方面的研究主要分为两个方向:1.通过添加合金元素和改善制备工艺来调控合金内部组织,以提高合金高温抗氧化性能;2.通过表面改性技术,以阻止空气侵入基体。然而,添加合金元素的方法往往会导致其他性能发生改变,如室温延性和抗蠕变性能。因此,通过使用合金元素来提高TiAl基合金的抗氧化性并不总是合理的,从而表面改性技术可成为更好的研究方向。

[0004] 表面改性技术包括表面合金化技术和表面涂层技术,表面合金化技术一般采用热扩散、离子注入、激光表面合金化等方法,该方法对抗氧化性能提升效果较弱,且工业生产难度较大。表面涂层技术是采用表面工程技术手段将不同种类的涂层(Al-X体系、Ti-Al-X体系、MCrAlY体系、陶瓷涂层、复合涂层等)喷涂至基体表面,改善基体的表面性能。目前,表面制备技术手段主要为电化学沉积、磁控溅射、等离子喷涂、激光熔覆、超音速火焰等。但上述方法均存在一些问题,如电化学沉积和磁控溅射工艺复杂,对原材料和基体规格要求较高,难以工业化,等离子喷涂的涂层与基体的结合性能较差,激光熔覆效率低,成本高。因此开发新的喷涂工艺至关重要,同时在抗氧化涂层领域,单一的涂层已满足不了现如今的应用需求,主要集中研究制备新型复合涂层和改性涂层。

[0005] 在文献“Microstructural characterization of YSZ-CoNiCrAlY two-layered thermal barrier coating formed on γ -TiAl intermetallic alloy via APS process”中提出,使用大气等离子方法在合金表面制备了YSZ-CoNiCrAlY的复合涂层,显著改善了合金的抗氧化性能;但由大气等离子制备的CoNiCrAlY粘结层存在较多的微裂纹,对涂层性能产生不良影响,这表明MCrAlY体系粘结层的制备并不适合采用大气等离子喷涂方法。

[0006] 在文献“CeO₂ doped Al₂O₃ composite ceramic coatings fabricated on γ -TiAl alloys via cathodic plasma electrolytic deposition”中,使用电化学沉积在合金表面制备含有CeO₂的Al₂O₃陶瓷涂层,相较于普通的Al₂O₃陶瓷涂层,CeO₂的掺杂提高复合涂层的均匀性和结晶性,但该方法制备的陶瓷涂层厚度较薄,硬度低、耐摩擦和抗氧化性能较差,在实际应用中涂层寿命较短。

[0044] 实施例1

[0045] 本实例在TiAl合金表面制备高温抗氧化复合涂层。所述的TiAl合金为Ti-44Al-4Nb-1.5Mo-0.2Y(at.%)。

[0046] 所述的陶瓷面层为纳米 Y_2O_3 - ZrO_2 热障层,由8wt.% Y_2O_3 - ZrO_2 纳米团聚粉末喷涂而成,所述纳米团聚粉末的粒径为26~53 μm ,厚度为200 μm

[0047] 所述的底层为NiCoCrAlYTa粘结层,由合金粉末NiCoCrAlYTa喷涂制成,其化学成分为25wt.%的Co、20wt.%的Cr、6wt.%的Al、2wt.%的Ta、1wt.%的Y,余量为Ni,所述合金粉末的粒径为44~74 μm ,厚度为100 μm 。

[0048] 本实施例制备纳米YSZ/NiCoCrAlYTa复合涂层的具体步骤如下:

[0049] (1) 采用线切割将TiAl合金切割成60mm×30mm×4mm试样后,进行表面磨平,再使用16~24号刚玉进行喷砂处理,使用口径为10mm的喷枪,0.7GPa的工作压力,喷距150mm,表面粗糙度达到4~6 μm 。后将带有TiAl合金的工装安装至超音速火焰机床中。

[0050] (2) 使用超音速火焰喷涂技术将所述的合金粉末NiCoCrAlYTa喷涂至TiAl合金表面,形成粘结层;超音速火焰喷涂技术的工艺参数为:

[0051] 氧气流量:1800SCFH;

[0052] 煤油流量:6GPH;

[0053] 气体流量:20SLPM;

[0054] 送粉量:4RPM;

[0055] 喷枪与工件间距:300mm;

[0056] 机床转速:150r/min;

[0057] N_2 为保护气体,气体流量为20SLPM。

[0058] (3) 停止超音速火焰喷涂,完成粘结层的制备,工装冷却至室温后,安装至大气等离子机床中;

[0059] (4) 使用大气等离子喷涂技术将纳米团聚粉末YSZ喷涂到粘结层表面,形成陶瓷面层;大气等离子喷涂技术的工艺参数为:

[0060] 喷涂电压:30V;

[0061] 喷涂电流:550A;

[0062] 气体流量:50SLPM;

[0063] 送粉量:4RPM;

[0064] 喷枪与工件间距:100mm;

[0065] 机床转速:100r/min;

[0066] Ar和 H_2 为工作气体,其中Ar的气体流量为38SLPM, H_2 的气体流量为12SLPM。

[0067] (5) 停止大气等离子喷涂,完成陶瓷面层的制备,冷却至室温,得到高温抗氧化的复合涂层。

[0068] 所制得的纳米YSZ/NiCoCrAlYTa复合涂层的表面如图1所示,截面如图2所示。制得的涂层均匀致密,无裂纹、孔洞等缺陷。

[0069] 对纳米YSZ/NiCoCrAlYTa复合涂层的抗高温氧化性能进行评价,具体实验方法如下:

[0070] 从带有涂层和不带有涂层的TiAl合金上切取15mm×15mm×4mm的试样,随后浸泡

在酒精溶液中进行超声波清洗并吹干;在箱式电阻炉内进行等温氧化实验,温度为950℃,氧化时间为250h,期间每隔10h进行重量测量,得到氧化增重曲线如图3所示。从图中可以看出,两种试样的增重均随氧化时间的延长而增加,但带有涂层的试样增重远低于基体,带有涂层试样的氧化增重值为 $3.7\text{mg}/\text{cm}^2$,基体的氧化增重值为 $13.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。同时氧化250h后,该复合涂层并未发生脱落,表明此工艺制备的复合涂层具有优异的高温抗氧化性能和附着性。

[0071] 实施例2

[0072] 本实例在TiAl合金表面制备高温抗氧化复合涂层。所述的TiAl合金为Ti-48Al-2Nb-2Cr(at.%)。

[0073] 所述的陶瓷面层为纳米 Y_2O_3 - ZrO_2 热障层,由8wt.% Y_2O_3 - ZrO_2 纳米团聚粉喷涂而成,所述粉末的粒径为 $26\sim 53\mu\text{m}$,厚度为 $250\mu\text{m}$

[0074] 所述的底层为NiCoCrAlYTa粘结层,由合金粉末NiCoCrAlYTa喷涂制成,其化学成分为25wt.%的Co、20wt.%的Cr、10wt.%的Al、5wt.%的Ta、1wt.%的Y,余量为Ni,所述合金粉末的粒径为 $44\sim 74\mu\text{m}$,厚度为 $150\mu\text{m}$ 。

[0075] 本实施例制备纳米YSZ/NiCoCrAlYTa复合涂层的具体步骤如下:

[0076] (1) 采用线切割将TiAl合金切割成 $60\text{mm}\times 30\text{mm}\times 4\text{mm}$ 试样后,进行表面磨平,再使用16~24号刚玉进行喷砂处理,使用口径为10mm的喷枪,0.7GPa的工作压力,喷距120mm,表面粗糙度达到 $4\sim 6\mu\text{m}$ 。后将带有TiAl合金的工装安装至超音速火焰机床中。

[0077] (2) 使用超音速火焰喷涂技术将所述的合金粉末NiCoCrAlYTa喷涂到TiAl合金表面,形成粘结层;超音速火焰喷涂技术的工艺参数为:

[0078] 氧气流量:1900SCFH;

[0079] 煤油流量:7GPH;

[0080] 气体流量:25SLPM;

[0081] 送粉量:6RPM;

[0082] 喷枪与工件间距:400mm;

[0083] 机床转速:150r/min;

[0084] N_2 为保护气体,气体流量为25SLPM。

[0085] (3) 停止超音速火焰喷涂,完成粘结层的制备,工装冷却至室温后,安装至大气等离子机床中;

[0086] (4) 使用大气等离子喷涂技术将纳米团聚粉末YSZ喷涂到粘结层表面,形成陶瓷面层;大气等离子喷涂技术的工艺参数为:

[0087] 喷涂电压:35V;

[0088] 喷涂电流:600A;

[0089] 气体流量:55SLPM;

[0090] 送粉量:6RPM;

[0091] 喷枪与工件间距:200mm;

[0092] 机床转速:100r/min;

[0093] Ar和 H_2 为工作气体,其中Ar的气体流量为40SLPM, H_2 的气体流量为15SLPM。

[0094] (5) 停止大气等离子喷涂,完成陶瓷面层的制备,冷却至室温,得到抗高温氧化的

复合涂层。

[0095] 所制得的纳米YSZ/NiCoCrAlYTa复合涂层均匀致密,无显著裂纹、孔洞等缺陷。

[0096] 对纳米YSZ/NiCoCrAlYTa复合涂层的抗高温氧化性能进行评价,具体实验方法如下:

[0097] 从带有涂层和不带有涂层的TiAl合金上切取15mm×15mm×4mm的试样,随后浸泡在酒精溶液中进行超声波清洗并吹干;在箱式电阻炉内进行等温氧化实验,温度为950℃,氧化时间为250h,期间每隔10h进行重量测量,两种试样的增重均随氧化时间的延长而增加,但带有涂层的试样增重远低于基体,带有涂层试样的氧化增重值为2.5mg/cm²,基体的氧化增重值为14.1mg/cm²。同时氧化250h后,该复合涂层并未发生脱落,表明此工艺制备的复合涂层具有优异的高温抗氧化性能和附着性。

[0098] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的技术人员,在不脱离本发明基本原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

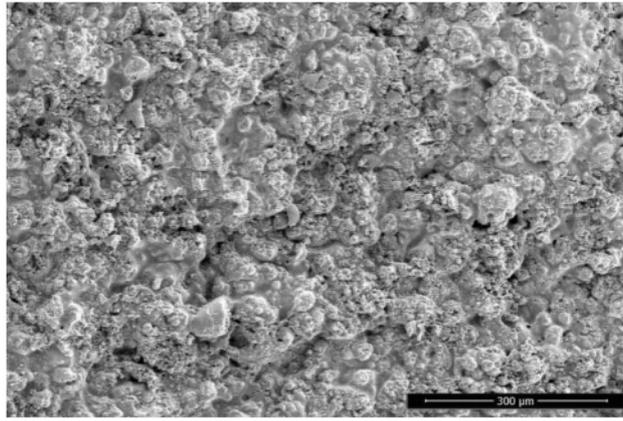


图1

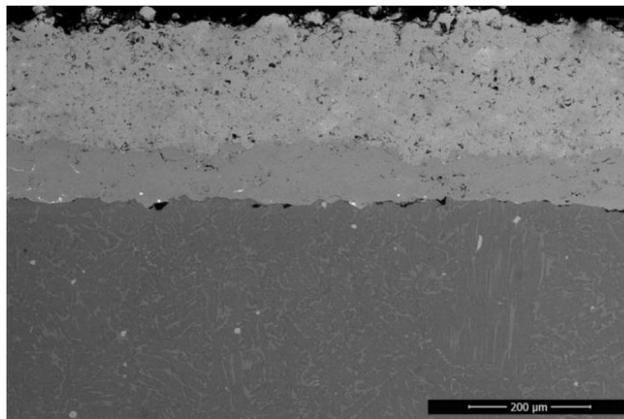


图2

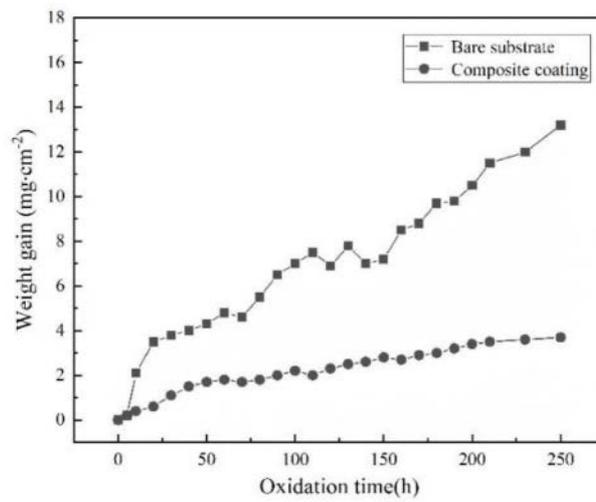


图3