



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 23 C

5/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

PATENT A5

11

641 497

21 Gesuchsnummer: 5333/79

22 Anmeldungsdatum: 07.06.1979

30 Priorität(en): 08.06.1978 US 913842

24 Patent erteilt: 29.02.1984

45 Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1984

73 Inhaber:
General Electric Company, Schenectady/NY
(US)

72 Erfinder:
William Frederick Schilling, Niskayuna/NY (US)
Adrian Maurice Beltran, Ballston Spa/NY (US)

74 Vertreter:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

54 Verfahren zum Verbinden einer Blechplattierung mit einem Substrat.

57 Die Blechplattierung wird vorerst so auf das Substrat aufgelegt, dass sie diesem genau angepasst ist. Dann wird auf die Nahtkante zwischen Plattierung und Substrat Glaspulver aufgebracht, beispielsweise in Form einer binderhaltigen Aufschlämmung. Hierauf wird das Ganze in ein evakuierbares Gefäß eingebracht. Eingeschlossene Luft wird durch Anlegen eines Vakuums entfernt, ebenso auch allfälliges Bindermaterial durch Erhöhung der Temperatur bis unter den Schmelzpunkt des Glases. Durch Verminderung des Vakuums und weitere Erhöhung der Temperatur wird das Glaspulver ohne sich zu zersetzen geschmolzen, so dass der Raum zwischen Substrat und Plattierung abgedichtet ist; das Schmelzen erfolgt in Gegenwart eines bestimmten Gases, das sich entweder im Substrat oder der Plattierung unter Bildung eines inaktiven Produktes löst. Anschliessend erfolgt eine übliche Diffusionsverbindung bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur.

Das Verfahren reduziert die Anzahl der Verfahrensschritte herkömmlicher Verfahren und ist auch für komplex ausgebildete Teile anwendbar.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Verbinden einer Blechplattierung mit einem Substrat, gekennzeichnet durch folgende Stufen:

- (a) Auflegen der Blechplattierung auf das Substrat, so dass die Plattierung dem Substrat genau angepasst ist,
- (b) Aufbringen von pulverisiertem Glas auf die Nahtkante von Plattierung und Substrat,
- (c) Anlegen eines Vakuums, bei dem das Glas ohne Zersetzung geschmolzen werden kann,
- (d) Schmelzen des Glases unter dem genannten Vakuum in Gegenwart eines Gases, das in der Plattierung oder dem Substrat löslich ist, und
- (e) Diffusionsverbinden der Blechplattierung und des Substrates bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas Stickstoff ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Stufe (b) und vor der Stufe (c) ein Vakuum angelegt wird, bei dem die Baueinheit entgast werden kann.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das pulverisierte Glas in Form einer binderhaltigen Aufschlämmung aufgebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man den Binder vor oder während des Glasschmelzens austreibt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Stufe (c) angelegte Vakuum nicht grösser ist als 0,253 bar.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Vakuum etwa 0,506 bar ist.

Die Oberflächenstabilität von Superlegierungen ist ein bedeutendes Problem beim Bau moderner Gasturbinen. Durch die Verbrennung von Schwerölen werden stark korrosive Atmosphären geschaffen, und wenn diese verbunden sind mit den hohen Betriebstemperaturen und den längeren Betriebsdauern, dann ergeben sich sehr strenge Begrenzungen bei der Auswahl des Materials für solche Gasturbinen. Eine Lösung für dieses Problem der Oberflächenstabilität ist das Aufbringen einer Blechplattierung aus einer Legierung, die beständig ist gegenüber Oxidation und Hitzekorrosion, auf ein hochfestes Substrat.

Während der vergangenen Jahre ist ein beträchtlicher Fortschritt bei der Entwicklung von Verfahren zum Diffusionsverbinden von Plattierungen mit Substraten erzielt worden. So ist z.B. in der US-PS 3 928 901 ein Verfahren beschrieben, bei dem die Blechplattierung durch kaltes isostatisches Pressen unter Bildung einer fest haftenden Haut auf das Substrat aufgebracht wird.

In der US-PS 3 904 101 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem der Raum zwischen Plattierung und Substrat evakuiert wird, man dann alle Nahtkanten vakuumverlötet und danach das Ganze in einem Autoklaven unter Verwendung eines gasförmigen Mediums und erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck diffusionsverbindet.

In der US-PS 3 962 939 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem eine vorläufig zusammengelegte Einheit aus Blechplattierung und Substrat an allen Nahtkanten maskiert, mit Glas-Chips umgeben und dann in der Hitze diffusionsverbunden wird, während gleichzeitig das Glas schmilzt und einen isostatischen Belastungszustand herstellt. Weiter wurde in dieser PS ein Verfahren offenbart, bei dem die Nahtkanten der Plattierung maskiert werden und ein Vakuum angelegt wird, das Teil und das Glas zu entgasen, und bei dem man nach Wiederherstellung des atmosphärischen Druck-

kes durch Füllen der Vakuumvorrichtung mit Stickstoff oder Argon ein isostatisches Pressen in der Hitze vornimmt, wobei man geschmolzenes Glas als Dichtungsmittel benutzt, um eine Druckdifferenz über die Grenzfläche von Plattierung und Substrat sicherzustellen.

Die derzeit üblichen Plattierungsverfahren weisen eine relativ grosse Zahl von Stufen auf, von denen einige sehr arbeitsintensiv und daher sehr teuer sind. Auch sind die Techniken dieser bekannten Verfahren schwierig auf die komplexeren Substratkonfigurationen anzuwenden, wie auf Multischaufeldüsensegmente.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren zum Diffusionsverbinden von Blechplattierungen mit komplex ausgebildeten Teilen zu schaffen, das mehrere der Schritte unnötig macht, die nach den bekannten Verfahren angewendet werden, und das gleichzeitig die Möglichkeit schafft, schwierige bzw. komplexe Substratkonfigurationen zu plattieren.

Das erfindungsgemässe Verfahren schliesst das Aufbringen pulverisierten Glases auf die Nahtkanten der vorgeformten Plattierung, das Schmelzen des Glases unter einem Teilvakuum und in Gegenwart eines vorausgewählten Gases und das nachfolgende Diffusionsverbinden der Blechplattierung mit dem Substrat ein. Das erfindungsgemässe Verfahren beseitigt die Notwendigkeit des Einschliessens der Teile in einem Behälter, der mit Glasbruch gefüllt ist, es beseitigt die Notwendigkeit des Lecküberprüfens und Entgasens des Behälters, es erhöht die Zahl der Teile, die bei jedem isostatischen Warmpressen bearbeitet werden können, es vermindert die Anstrengung, die erforderlich ist, nach dem Diffusionsverbinden das Glas zu entfernen und das Teil zu reinigen, und gestattet gleichzeitig die Aufrechterhaltung der hohen Qualität des Verbindens, die nach den Verfahren gemäss dem Stand der Technik erzielt wird.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist anwendbar auf die Herstellung von Gasturbinenschaufeln, Multischaukel-Düsensegmenten, wo die Konfigurationen schwierig herzustellen sind, gewisse Stufen von Teilen von Gasturbinen für besonders hohe Temperatur, durch die das heisse Gas verläuft, und ähnliche Teile.

Die bevorzugten Plattierungsmaterialien sind Nickel/Chrom-Legierungen, vorzugsweise in Blechform, wie sie z.B. von der International Nickel Company unter der Handelsbezeichnung IN-671 und IN-617 erhältlich sind. Diese Nickel/Chrom-Legierungen bestehen im wesentlichen aus 50-80 Gew.-% Nickel und 20-50 Gew.-% Chrom, wobei eine bevorzugte Zusammensetzung Ni-50Cr ist.

Die komplexeren Legierungen enthalten eine Reihe von Elementen, ein Beispiel hierfür ist IN-617, das 22 Gew.-% Chrom, 1 Gew.-% Aluminium, 2,4 Gew.-% Kobalt, 9 Gew.-% Molybdän, 0,003 % Bor, 0,07 % Kohlenstoff und als Rest Nickel enthält.

Andere brauchbare Plattierungsmaterialien schliessen Hastelloy X, FeCrAl(2541), HS 188, korrosionsbeständigen Stahl 304 und ähnliche ein.

In der ersten Stufe des erfindungsgemässen Verfahrens werden Blechplattierung und Substrat in üblicher Weise zusammengelegt, d.h. es wird eine Plattierungsvorform der geeigneten Zusammensetzung und Gestalt hergestellt, und die Substratoberflächen werden in geeigneter Weise, wie durch chemisches Ätzen, Entfetten, Abschleifen bzw. Abschmirgeln oder Nickelplattieren vorbereitet. Dann legt man die Plattierungsvorform auf das Substrat und verschweisst die Nahtkanten durch Punktschweissen oder Widerstandsschweissen so miteinander, dass ein möglichst geringer Abstand zwischen Plattierung und Substrat erhalten wird. Im allgemeinen kann ein Spalt zwischen diesen beiden Teilen von weniger als 0,025 mm erreicht werden.

In der nächsten Stufe des Verfahrens wird pulverisiertes Glas auf die Nahtkanten von Plattierung und Substrat aufgebracht. Sodakalkglas, Pyrex, Vycor, Borsilikatgläser und Mischungen davon können ebenso benutzt werden wie Mischungen mit einem Metall oder einem keramischen Pulver. Das Glaspulver hat vorzugsweise eine Grösse, dass es durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von etwa 0,053 mm und noch bevorzugter durch ein Netz mit einer lichten Maschenweite von etwa 0,044 mm hindurchgeht. Bequemerweise kann das pulverisierte Glas in Form einer Aufschlämmung des Pulvers in einem Bindemittel aufgebracht werden, woraufhin man die Aufschlämmung trocknen lässt. Man kann aber auch ein Band zum Übertragen des Glaspulvers benutzen.

Die Baueinheit aus glasüberzogenem, mit Plattierung versehenem Substrat wird dann in ein geeignetes Gefäss eingebracht, an das man ein Vakuum anlegen kann und in dem man eine erhöhte Temperatur sowie eine bestimmte Atmosphäre einstellen kann. Vor dem Schmelzen des Glases wird vorzugsweise eingefangene Luft entfernt, und falls das Glas in Form der Aufschlämmung aufgebracht ist, entfernt man auch das Bindematerial. Zu diesem Zweck wird ein Vakuum angelegt, mit dem das Entgasen möglich ist. Im allgemeinen ist ein Vakuum von etwa $6,667 \cdot 10^{-4}$ N/m² weniger geeignet. Dann erhöht man die Temperatur auf einen Punkt unterhalb der Schmelztemperatur des pulverisierten Glases, um das Bindematerial zu entfernen. Hierfür sind im allgemeinen Temperaturen im Bereich von etwa 315 bis etwa 430°C geeignet.

Dann vermindert man das Vakuum bis zu einem Punkt, bei dem das Glas ohne Zersetzung geschmolzen werden kann. Diese Stufe ist erforderlich, da die meisten Gläser im geschmolzenen Zustand unter Vakuum instabil sind. Da das Schmelzen durch die Anwesenheit des vorausgewählten Glases beeinflusst wird, ist es am bequemsten, das Vakuum einfach dadurch zu vermindern, dass man das Gefäss mit dem vorausgewählten Gas wieder füllt. Das hierbei angewendete Vakuum hängt natürlich von den Zersetzungseigenschaften des benutzten Glases oder der Glasmischung bei der Temperatur ab, die zum Schmelzen des Glases benutzt wird. Im allgemeinen soll das Vakuum nicht grösser sein als 0,253 bar und es ist vorzugsweise etwa 0,506 bar.

In der nächsten Stufe des Verfahrens wird das die Nahtkanten bedeckende Glas durch Erhöhen der Temperatur bis zu einem Punkt geschmolzen, bei dem das Pulver in Gegenwart eines vorausgewählten Gases schmilzt und fliesst. Diese Temperatur hängt von dem Schmelzpunkt des benutzten Glases ab. Nach dem Schmelzen des Glases ist der Raum zwischen der Plattierung und dem Substrat, der eine geringe Menge Restgas enthält, von der äusseren Umgebung abgedichtet.

Das vorausgewählte Gas ist von einer Zusammensetzung, die ausgewählt ist, um eine minimale Verunreinigung der Verbindungsliniengrenzfläche zu erzeugen. Es ist somit jedes Gas brauchbar, das sich bei der Glasschmelztemperatur oder bei der Temperatur, die beim nachfolgenden Diffusionsverbinden benutzt wird, in der Plattierung oder dem Substrat löst und somit inert in dem Gegenstand ist. Dieses Konzept des Auflörens schliesst die Umsetzung mit dem Legierungselement der Plattierung oder des Substrates unter Bildung eines inaktiven Produktes ein. Unter inaktiv wird verstanden, dass das Gas oder Reaktionsprodukt die gebildete metallurgische Bindung nicht zerstört oder beträchtlich schwächt oder nicht wesentlich die Bildung dieser Bindung beeinträchtigt. Aus diesen Gründen sind Inertgase wie Helium oder Argon nicht brauchbar, da sie nicht reaktiv sind und an den Grenzflächen verbleiben würden. Stickstoff hat sich als besonders brauchbares Gas erwiesen, doch kön-

nen auch andere Gase, wie Sauerstoff oder Wasserstoff oder Mischungen solcher Gase unter den geeigneten Umständen benutzt werden.

Nachdem das Glas geschmolzen ist und die Nahtkanten abgedichtet sind, kann man den Unterdruck beseitigen und die Baueinheit aus dem Vakuumgefäss herausnehmen. Es erfolgt dann das Diffusionsverbinden bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in üblicher Weise. Bei diesem Diffusionsverbinden findet eine weitere Deformation und Bewegung der Plattierung in innige Berührung mit dem Substrat statt. Während dieser Bewegung ist das geschmolzene Glas viskos und kann sich leicht der Bewegung anpassen, während der erforderliche Druckunterschied über die Grenzfläche zwischen Plattierung und Substrat aufrechterhalten wird. Nachdem das isostatische Warmpressverbinden beendet ist, kann die relativ geringe Menge verbliebenen Glases leicht durch solche Mittel wie Sandstrahlen und ähnliche entfernt werden. Da das Glas nur dort aufgebracht worden ist, wo es erforderlich ist, sind die Probleme der Glasentfernung von hohlen Teilen und Schwalbenschwanzbereichen, wie sie nach dem Stand der Technik auftreten, vermieden.

Im folgenden wird ein Beispiel der Herstellung einer plattierten Turbinenschaufel beschrieben, um die Erfindung weiter zu veranschaulichen. Sofern nichts anderes angegeben, ist in der vorliegenden Anmeldung die Temperaturangabe in Grad Celsius und die Angabe der Teile und Prozentsätze nach dem Gewicht erfolgt.

Es wurde eine Turbinenschaufel aus IN-738 gegossen, gereinigt und mit einer 0,012 mm dicken Nickelplattierung versehen. Danach wurde die Schaufel bei etwa 920°C für 1 Stunde im Vakuum wärmebehandelt, um die Nickelplattierung zu entgasen und eine wechselseitige Diffusion mit dem IN-738-Substrat zu erzielen. Dann wurde eine Vorform aus IN-671 (Ni-50Cr) durch kaltes isostatisches Pressen hergestellt, wie in der US-PS 3 928 901 beschrieben, indem man die plattierte Schaufel als Formdorn benutzte.

Schaufel und Vorform wurden dann in Trichloräthylen-Dampf entfettet und aneinandergelegt. Die Baueinheit wurde in einer Presse zusammengepresst, um ein möglichst gutes Aufeinanderpassen von Plattierung und Schaufel sicherzustellen. Danach wurde die Plattierung durch Punktschweissen auf der Schaufel befestigt, wozu man ein Punktschweisgerät geringer Energie (etwa 60 Wattsekunden) benutzte und dabei darauf achtete, dass ein möglichst enger Spalt zwischen Plattierung und Schaufel erhalten wurde.

Man stellte eine Aufschlämmung her durch Vermischen von 200 g Sodakalkglaspulver mit einer Teilchengrösse von maximal 44 µm mit etwa 30 ml Binder aus etwa 80% Äthylmethacrylat und 20% Methylmethacrylat. Diese Aufschlämmung brachte man auf die oberen und unteren Nahtkanten zwischen Plattierung und Schaufel auf ebenso wie auf die Verbindung von Plattierung und Naht bzw. Falte (im Englischen «lap» genannt) auf der konvexen Seite der Schaufel, und dann liess man die Aufschlämmung lufttrocknen. Während dieser Zeit verdampfte das Lösungsmittel des aufgetragenen «Microbraze»-Zements und liess den Binder aus den genannten Methacrylaten zurück, der die Glasteilchen auf der Schaufel zusammenhielt.

Nach dem Trocknen wurde das Ganze in eine Retorte eingebracht, die mit Öffnungen zum Evakuieren und wieder Füllen versehen war und die ausserdem ein Thermoelement zur Vakuumbestimmung und ein Thermoelement zur Bestimmung des Durchflusses enthielt. Ein Thermoelement wurde in die Schaufelhöhhlung eingebracht, um dessen Temperatur zu überwachen. Dann evakuierte man die Retorte auf etwa 5 µm Hg und brachte sie in einen heissen Tiegel-

ofen ein, der bei etwa 980°C gehalten wurde. Nachdem die Schaufel eine Temperatur von etwa 370°C erreicht hatte, wurde die Retorte bis zu etwa $\frac{1}{2}$ Atmosphäre mit reinem Stickstoff wieder gefüllt, und dann erhöhte man die Temperatur auf etwa 870°C. Der Binder war dann durch Entgasen entfernt und das Glaspulver begann zu schmelzen.

Nach etwa 15 Minuten wurde die Retorte bis zu einer Atmosphäre mit Stickstoff gefüllt, geöffnet und das Teil heiss herausgenommen und direkt in einem Autoklavenofen angeordnet, der eine Temperatur von etwa 980°C hatte. Das auf den Nahtkanten vorhandene Glas war geschmolzen und hatte die Grenzfläche isoliert. Der Autoklav wurde abdichtet und unter Druck gesetzt. Das Teil wurde isostatisch warmgepresst bei maximal etwa 1150°C und etwa 1050 kg/cm². Danach nahm man das Teil aus dem Autoklaven her-

aus, liess es sich an der Luft auf Zimmertemperatur abkühlen und reinigte es durch Glasperlen-Abstrahlen.

Eine visuelle Untersuchung zeigte ein vollständiges Verbinden über die gesamte Schaufeloberfläche. Es wurde ein 5 Querschnitt der Schaufel metallographisch hergestellt und ein kleiner Unterschied in der Verbindungslinienstruktur beobachtet, wenn man die Probe mit einer verglich, die nach dem konventionellen isostatischen Warmpressen erhalten worden war. Es wurde eine gleichmässige Diffusionszone 10 von etwa 0,025 mm Dicke über den gesamten Schaufelumfang beobachtet, was zeigt, dass tatsächlich eine Diffusionsverbindung erzielt worden war. Die Blattüberlappungsverbindung (im englischen «scarf/lap joint») auf der konvexen (Ansaug-) Oberfläche der Schaufel war vollständig sowohl 15 mit der Schaufel als auch sich selbst verbunden.