

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

302 433

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C23C 4/10 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-166**
(22) Přihlášeno: **05.03.2010**
(40) Zveřejněno: **11.05.2011**
(Věstník č. 19/2011)
(47) Uděleno: **31.03.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **11.05.2011**
(Věstník č. 19/2011)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 2005-276 A; US 7615097; CA 2327031 A1; GB 2379896 A; GB 1517081 A.

(73) Majitel patentu:

Ústav fyziky plazmatu Akademie věd České republiky v.
v. i., Praha 8, CZ

(72) Původce:

Brožek Vlastimil Doc. Ing. DrSc., Praha 6, CZ
Ctibor Pavel Ing. Ph.D., Praha 8 Libeň, CZ
Neufuss Karel Ing., Praha 10, CZ

(74) Zástupce:

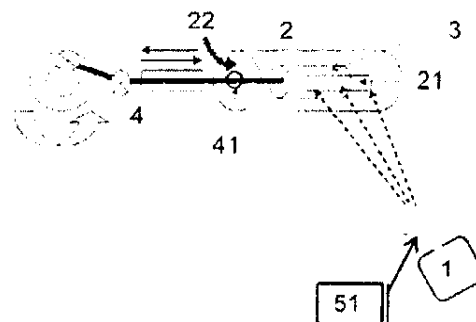
Ing. Václav Herman, Hlavní 43, Průhonice, 25243

(54) Název vynálezu:

**Povlak nebo samonosná skořepinová součást,
způsob jejich výroby a zařízení k provádění
způsobu výroby**

(57) Anotace:

Řešení se týká povlaku nebo samonosné skořepinové součásti, jejíž stěna obsahuje v celém průřezu karbid zirkonia ZrC, karbid hafnia HfC nebo jejich směsi a případně i kovový wolfram do obsahu až 95 objemových %. Také se týká způsobu jejich zhotovení, při němž se na podklad (3) umístěný v částečně otevřené přetlakové komoře (2), do které se přivádí tlakový inertní plyn s příměsí vodíku (H₂) o předem stanoveném tlaku, nanášejí s proudem plazmatu nasměrovaným proti otvoru (21) přetlakového prostoru komory (2) a proudy vystupujícího inertního plynu roztavené částice práškových karbidů. Podklad (3) se pak u samonosné skořepinové součásti odstraní. Zařízení má komoru (2), jejíž otvor (21) pro vstup plazmatu s roztaveným práškem a protiproudý výstup plynu ochranné atmosféry má průmět do roviny kolmé k ose proudu plazmatu nejvýše rovný průmětu povlakované plochy podkladu (3) do téže roviny, a tlak ochranné atmosféry uvnitř komory (2) je větší než tlak vyvolaný nápořem proudu plazmatu s částicemi materiálu povlaku na uvedenou plochu průmětu otvoru (21).



CZ 302433 B6

Povlak nebo samonosná skořepinová součást, způsob jejich výroby a zařízení k provádění způsobu výroby

5 Oblast techniky

Vynález se týká povlaků a skořepinových součástí o vysoké tvrdosti a mechanické i tepelné odolnosti a z toho vyplývající tvarové stálosti, které obsahují karbidy zirkonia nebo hafnia a popřípadě i další kov, způsobu jejich výroby a zařízení, jímž se způsob výroby realizuje.

10

Dosavadní stav techniky

Cermety karbid kovu–kov kombinují příznivé vlastnosti kovu s tvrdostí a mechanickou odolností částic karbidu. Pro přípravu silnostěnných vrstev a objemových součástí z vysokotavitelných karbidů a cermetů na jejich bázi existuje v současné době jediný postup a to slinování při nejvyšších dosažitelných teplotách a tlacích. Vysokotlaké syntézy a slinování v aparaturách typu HIP, tedy izostatické lisování zatepla (Hot Isostatic Pressing) jsou s to dosáhnout parametrů 150 MPa a 1900 °C. Technologie HP (Hot Pressing) výroby syntetických diamantů vedla k vývoji zařízení typu BELT s dosahovanými parametry teploty 2000 °C a tlaku 6 GPa. Oba zmíněné technologické postupy skýtají značně omezený rozsah velikosti vyráběných součástí a jsou přitom drahé a časově náročné.

Obecně je známo, že materiály zpracované plazmatem často předčí svými vlastnostmi produkty běžných technologií. To se týká zvláště povlaků odolných proti korozi, vysokoteplotní oxidaci nebo abrazi a také dosažitelnosti méně obvyklých tvarů, samonosných skořepin atd. Přitom je při plazmovém nanášení povlaku cermetu možné současně stříkat částice kovu i karbidu pomocí dvou podavačů prášku. Lepší výsledky však lze obvykle získat, když se částice výchozího prášku skládají z kovové matrice a zabudovaného jemného karbidu.

30

Je samozřejmé, že depozice keramických nebo kovokeramických vrstev, jako je karbid zirkonia ZrC nebo karbid hafnia HfC, případně i v kombinaci s nějakým jiným kovem, které mají teploty tání 3530 °C respektive 3850 °C, pomocí termického plazmatu bude vyžadovat dokonalou hermetizaci depozičního prostoru současně s ochranou deponovaného produktu i povlakovaného jádra před oxidací alespoň do doby, než produkt vychladne pod 600 °C. Jako ochranná atmosféra se osvědčila směs argonu se 7 % vodíku H₂.

35

Známa je také reaktivní plazmová depozice, při které byly práškové částice ZrC nebo HfC po průletu plazmatem zachycovány do kapalného dusíku, kde došlo k jejich nitridaci a zafixování nově vzniklé nitridové fáze na povrchu nezreagovaného karbidového jádra. Připravit si tímto způsobem reaktivní prášky pro následné plazmové stříkání je ovšem velmi obtížné.

40

Úkolem předloženého vynálezu je za využití známých skutečností odstranit shora zmíněné nedostatky popsaného stavu techniky a navrhnout prakticky využitelnou technologii výroby povlaků součástí nebo samonosných skořepinových součástí s vlastnostmi uvedenými v odstavci oblasti techniky.

45

Podstata vynálezu

50

Výše uvedené nedostatky odstraňuje a vytčený úkol řeší povlak a/nebo samonosná skořepinová součást, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že jejich stěna obsahuje v celém svém průřezu karbid zirkonia, karbid hafnia nebo jejich směs a případně také jejich směsi s wolframem.

55

Podstata způsobu zhotovení povlaku a/nebo samonosné skořepinové součásti, při němž se na podklad nanáší proudem plazmatu roztavené částice práškového materiálu a/nebo materiálů, spočívá podle vynálezu v tom, že se podklad umístí do částečně otevřené přetlakové komory, která je vyplněná tlakovým inertním plynem s příměsí vodíku, který se do prostoru přivádí o předem stanoveném tlaku, proti jeho otvoru, do plamenu plazmového hořáku se přivede práškový materiál zahmující karbid hafnia, karbid zirkonia nebo jejich směs, proud plazmatu a karbidů se nasměruje proti otvoru přetlakového prostoru a proti proudu vystupujícího inertního plynu se zavádí do jeho vnitřku, kde dopadá na podklad a povlakovaný podklad se pak případně částečně nebo úplně odstraní.

Podstata zařízení pro vytváření povlaku respektive výrobu samonosné skořepinové součásti, které zahrnuje plazmový hořák s alespoň jedním přívodem prášku povlakového karbidu, směsi karbidů nebo směsi karbidu s kovem a prostor s ochrannou atmosférou pro uložení potahovaného podkladu, spočívá podle vynálezu v tom, že za provozu je proti ústí hořáku v definovaném odstupu uspořádaná svým otvorem přetlaková komora prostoru s ochrannou atmosférou sestávající ze směsi inertního plynu a vodíku, přičemž průmět plochy otvoru pro vstup roztaveného prášku karbidu a výstup plynu ochranné atmosféry do roviny kolmé k ose proudu plazmatu s roztaveným práškem a protiproudý výstup plynu ochranné atmosféry do roviny kolmé k ose proudu plazmatu je nejvýše roven průmětu povlakované plochy podkladu a/nebo její části do téže roviny a tlak plynné ochranné atmosféry uvnitř přetlakové komory je větší než tlak vyvolaný nápořem proudu plazmatu s unášenými částicemi materiálu povlaku na plochu průmětu otvoru ve stěně přetlakové komory do roviny kolmé k ose proudu plazmatu.

Způsob a zařízení k jeho realizaci, jejichž podstata je popsána výše, splňuje nezbytné podmínky pro depozici vrstev ZrC nebo HfC s body tání nad 3500 °C, což je dokonalá hermetizace depozičního prostoru při současné ochraně deponovaného produktu i povlakovaného podkladu před oxidací a přehřátím do doby, než produkt vychladne pod 600 °C. To zajišťuje vhodný přetlak ochranné atmosféry v komoře při příslušné velikosti vstupního otvoru plazmatu resp. výstupního otvoru plynu ochranné atmosféry. Přítomnost vodíku v inertním plynu dále zlepšuje ochranu proti oxidaci tím, že přednostně reaguje se vzdušným kyslíkem za vzniku vodní páry, takže se takto vázaný kyslík nepodílí na oxidaci materiálu nástřiku.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude následně blíže objasněn za pomoci několika příkladů konkrétních provedení, kde zařízení k jejich realizaci jsou schematicky znázorněna na připojených výkresech, na kterých představuje:

Obr. 1 – schéma vzájemného uspořádání hlavní části zařízení na vytváření kovokeramického povlaku na rovinném resp. válcovém podkladu, tj. přetlakové komory s podkladem a ústí plazmového hořáku,

Obr. 2.1 – pohled na možné provedení přetlakové komory s otvorem a pracovním elementem polohovacího ústrojí pro povlakování protáhých, zejména válcových podkladů,

Obr. 2.2 – pohled na dva povlečené válcové podklady vytvořené v komoře dle obr. 2.1,

Obr. 2.3 – pohled z boku na výřez válcového podkladu s povlakem z karbidu podle vynálezu a

Obr. 3 – schéma uspořádání zařízení na povlakování podkladů, které je vybavené polohovacím ústrojím pro otáčení i axiální posuv podkladu v přetlakové komoře.

Příklady provedení vynálezu5 **Příklad 1**

Plazmovým nástřikem směsi wolframu (W) a karbidu zirkonia (ZrC) na rovinný podklad 3 z grafitu byla vytvořena kovokeramická destička o rozměrech 40 x 40 x 12 mm, přičemž samotný podklad 3 měl rozměry 40 x 40 x 10 mm. Prášek o granulometrii 0,030 až 0,140 mm byl podáván
 10 dvěma přívody 51 do plamene plazmového hořáku 1 s vodní stabilizací v množství 26 kg.h⁻¹. Stříkací vzdálenost D plazmového hořáku 1 od podkladu 3 umístěného v přetlakové komoře 2 byla 250 mm. Podklad 3 byl během nanášení nástřiku umístěn v komoře 2 vůči vstupnímu otvoru 21 podle schématu z obr. 1. Jako ochranný plyn se do komory 2 vháněl přívody 22 argon s příměsí 7 % vodíku (H₂) tak, že jeho tlak na vstupu do komory 2 byl 1,5 MPa.

15 Vytvořené destičky mají následující vlastnosti:

CTE při 500 až 1500 °C	5,97x10 ⁻⁶ m/°C
Drsnost povrchu Ra	7,7 μm
20 Elektrická rezistivita	89,2 nΩm.

Příklad 2

25 Plazmovým nástřikem směsi wolframu (W) a karbidu zirkonia (ZrC) na válcový rotující podklad 3 z grafitu podle obr. 2.2 byl vytvořen kovokeramický povlak 31, viz obr. 2.3, o vnějším průměru 22 mm a délce 90 mm, přičemž vlastní podklad 3 měl průměr 20 mm a délku 100 mm. Prášek o granulometrii 0,030 až 0,140 mm byl podáván dvěma přívody 51 do plamene plazmového hořáku 1 s vodní stabilizací v množství 26 kg.h⁻¹. Stříkací vzdálenost D plazmového hořáku 1 od podkladu 3 byla 200 mm. Podklad 3 byl během nanášení nástřiku umístěn v komoře 2 s protáhlým
 30 otvorem 21 podle obr. 2.1. Jako ochranný plyn v komoře 2 byl použit argon s příměsí 10 % vodíku (H₂) tak, že jeho tlak na vstupu do komory 2 byl 1,5 MPa.

35 **Příklad 3**

Plazmovým nástřikem směsi wolframu (W) a karbidu zirkonia (ZrC) na válcový rotující podklad 3 z grafitu byl vytvořen kovokeramický povlak o vnějším průměru 22 mm a délce 180 mm. Podklad 3 přitom měl průměr 20 mm a délku 200 mm. Prášek o granulometrii 0,030 až 0,140 mm byl
 40 ze zásobníku 51 podáván dvěma přívody 51 do plamene plazmového hořáku 1 s vodní stabilizací v množství 26 kg.h⁻¹. Stříkací vzdálenost D plazmového hořáku 1 od podkladu 3 byla 250 mm. Podklad 3 byl během nanášení nástřiku umístěn v komoře 2 podle schéma na obr. 3 a uvnitř komory 2 axiálně posouván a natáčen tak, aby pokrytí podkladu 3 bylo rovnoměrné. Jako ochranný plyn v komoře 2 vystupující během nástřiku proti proudu plazmatu vstupním otvorem
 45 21 byl použit argon s příměsí 10 % vodíku (H₂), s výhodou 7 %, přičemž jeho tlak na vstupu do komory 2 byl 1,5 MPa.

Příklad 4

50

Plazmovým nástřikem směsi wolframu (W) a karbidu hafnia (HfC) na rovinný podklad 3 z grafitu byla vytvořena kovokeramická destička o rozměrech 40 x 40 x 2 mm, přičemž samotný podklad 3 měl rozměry 40 x 40 x 10 mm. Prášek o granulometrii 0,030 až 0,140 mm byl podáván ze zásobníku 51 dvěma přívody 51 do plamene plazmového hořáku 1 s vodní stabilizací v množství

26 kg.h⁻¹. Stříkací vzdálenost D plazmového hořáku 1 od podkladu 3 byla 250 mm. Podklad 3 byl během nanášení nástřiku umístěn v komoře 2 dle obr. 1. Jako ochranný plyn v komoře 2 byl použit argon s příměsí 7 % vodíku (H₂), jehož tlak na vstupu do komory 2 byl 1,5 MPa.

5 Vytvořené vzorky měly následující vlastnosti:

CTE při 500 až 1500 °C	6,14x10 ⁻⁶ m. °C ⁻¹
Drsnost povrchu Ra	9,4 μm
Elektrická rezistivita	65,7 nΩm.

10

Příklad 5

15 Plazmovým nástřikem karbidu zirkonia (ZrC) na rovinný podklad 3 z grafitu byla vytvořena keramická destička o vnějším průměru 22 mm a tloušťce 2 mm, přičemž samotný podklad 3 měl tloušťku 20 mm. Prášek o granulometrii 0,080 až 0,150 mm byl podáván dvěma přívody 51 do plamene plazmového hořáku 1 s vodní stabilizací v množství 20 kg.h⁻¹. Stříkací vzdálenost D plazmového hořáku 1 od podkladu 3 byla 190 mm. Podklad 3 byl během nanášení nástřiku umístěn v komoře 2 podle obr. 1. Jako ochranný plyn v komoře 2 použit argon s příměsí 7 % vodíku a jeho tlak na vstupu do komory 2 byl 1,5 MPa. Po nástřiku byla keramická destička sejmuta z podkladu 3 tak, že podklad 3 byl odříznut ruční pilou a jeho zbytky odstraněny ze zadní strany keramické destičky jemným pilníkem.

20

Vytvořené vzorky mají tyto vlastnosti:

25

CTE při 200 až 500 °C	6,94x10 ⁻⁶ m. °C ⁻¹
Drsnost povrchu Ra	81 μm
Elektrická rezistivita	7,9 nΩm.

30

Průmyslová využitelnost

Povlaky a samonosné skořepinové součásti podle vynálezu lze využít v jaderné energetice, strojním a elektrotechnickém průmyslu.

35

PATENTOVÉ NÁROKY

40

1. Povlak nebo samonosná skořepinová součást vzniklá oddělením povlaku vytvořeného plazmovým nanášením od povlakovaného podkladu, **vyznačující se tím**, že obsahuje v celém příčném průřezu svojí tloušťky karbid zirkonia ZrC, karbid hafnia HfC nebo jejich směsi.

45

2. Povlak nebo samonosná skořepinová součást podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kromě karbidů zahrnuje také kovový wolfram do obsahu až 95 objemových % směsi.

50

3. Povlak nebo samonosná skořepinová součást podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že obsahuje do 2 hmotnostních % příměsí.

4. Způsob zhotovení povlaku nebo samonosné skořepinové součásti, při němž se na podklad (3) nanášejí proudem plazmatu roztavené částice práškového materiálu a/nebo materiálů, **vyznačující se tím, že**

- 5 – se podklad (3) umístí proti otvoru (21) do částečně otevřené přetlakové komory (2), do které se přivádí a která je vyplněná tlakovým inertním plynem s příměsí vodíku (H_2) o předem stanoveném tlaku,
- 10 – do plamenu plazmového hořáku (1) se přivede práškový materiál zahrnující karbid hafnia (HfC), karbid zirkonia (ZrC) nebo jejich směs,
- proud plazmatu a karbidů se nasměruje proti otvoru (21) přetlakového prostoru komory (2) a proti proudu vystupujícího inertního plynu se zavádí do jejího vnitřku,
- 15 – dopadá na podklad (3) a na něm vytváří povlak, od kterého se v případě zhotovování samonosné skořepinové součásti povlakovaný podklad částečně nebo úplně odstraní.

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím, že** se k prášku karbidu a/nebo karbidů přidá prášek kovového wolframu, a to až do 95 objemových % směsi.

20 6. Způsob podle nároku 4 nebo 5, **vyznačující se tím, že** se k prášku přidá do 2 hmotnostních % příměsí.

25 7. Způsob podle nároků 4 až 6, **vyznačující se tím, že** se práškový materiál dávkuje do plamene plazmového hořáku v množství 0,5 až 40 $kg \cdot h^{-1}$.

8. Způsob podle nároků 4 až 7, **vyznačující se tím, že** inertní plyn se pro vytvoření ochranné atmosféry v přetlakové komoře (2) smísí se 3 až 20 objemovými % vodíku, s výhodou se 7 %.

30 9. Způsob podle nároků 4 až 8, **vyznačující se tím, že** tlak ochranné atmosféry na vstupu do přetlakové komory (2) se udržuje minimálně na hodnotě 1,5 MPa.

35 10. Způsob podle nároků 4 až 9, **vyznačující se tím, že** se velikost průmětu otvoru (21) přetlakové komory (2) pro výstup plynů ochranné atmosféry a vstup plazmatu s roztaveným nanášeným práškem do roviny kolmé k ose proudu plazmatu volí menší nebo rovná průmětu povlakované plochy podkladu (3) do téže roviny a otvor (21) se nastaví proti centrální části proudu plazmatu.

40 11. Zařízení k provádění způsobu podle nároků 4 až 10, které zahrnuje plazmový hořák (1) a alespoň jeden přívod (51) prášku povlakového karbidu, směsi karbidů nebo směsi karbidu s kovem uspořádaný mezi plazmovým hořákem (1) a karbidu s kovem uspořádaný mezi plazmovým hořákem (1) a povlakovaným podkladem (3), **vyznačující se tím, že** proti ústí hořáku (1) je v odstupu uspořádaná svým otvorem (21) přetlaková komora (2) pro vložení podkladu (3)

45 přeplňovaná za provozu ochrannou atmosférou sestávající ze směsi inertního plynu a vodíku (H_2), přičemž průmět otvoru (21) pro vstup plazmatu s roztaveným práškem a protiproudý výstup plynu ochranné atmosféry do roviny kolmé k ose proudu plazmatu je nejvýše roven průmětu povlakované plochy podkladu (3) do téže roviny a tlak plynné ochranné atmosféry uvnitř přetlakové komory (2) je větší než tlak vyvolaný nápořem proudu plazmatu s částicemi materiálu

50 povlaku na plochu průmětu otvoru (21) ve stěně přetlakové komory (2) do roviny kolmé k ose proudu plazmatu.

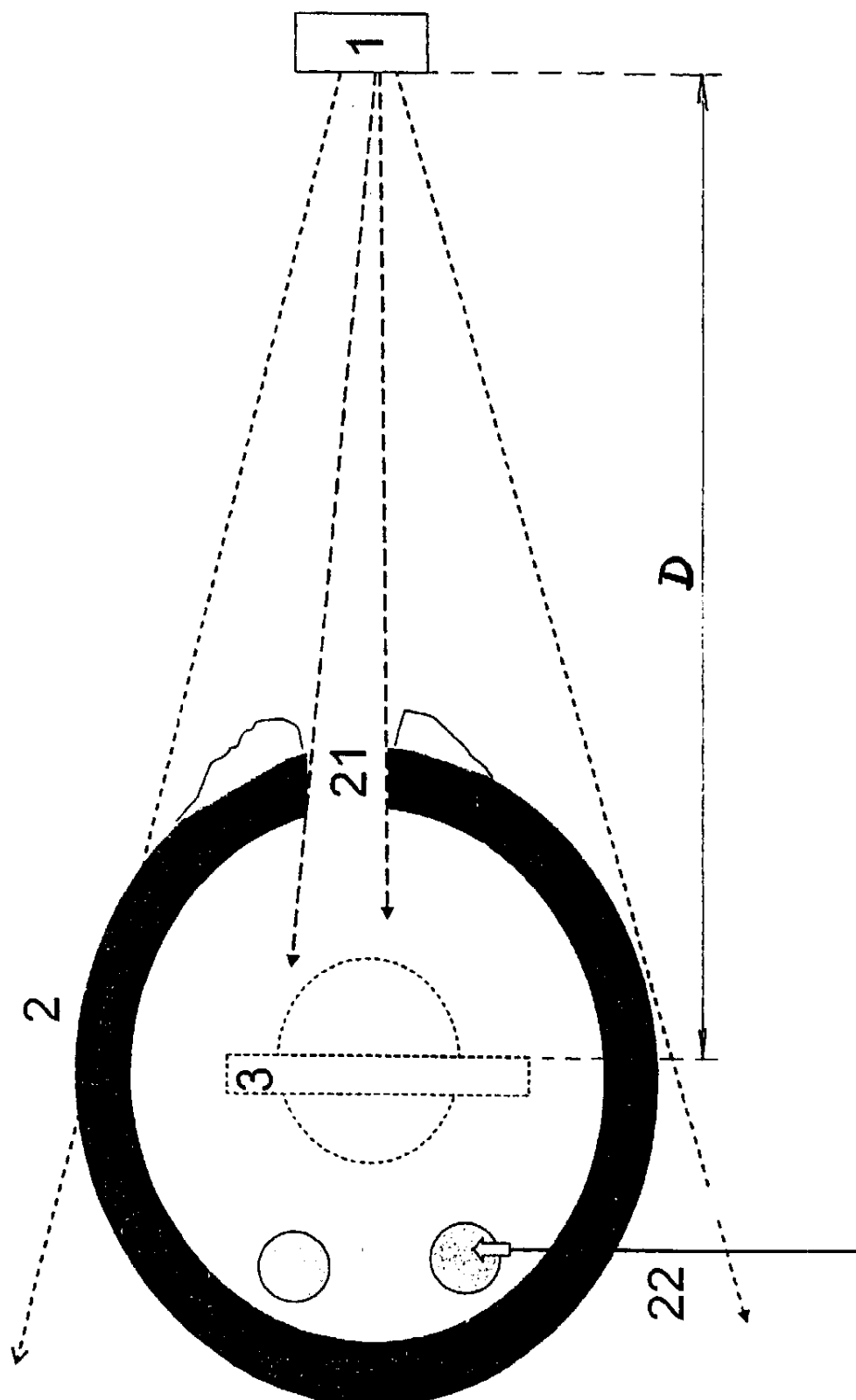
12. Zařízení podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že přetlaková komora (2) má tvar dutého válce s uzavřenými dny se vstupy (22) pro přívod ochranné atmosféry a průchodem pro pracovní element (41) polohovacího ústrojí (4) podkladu (3).

5

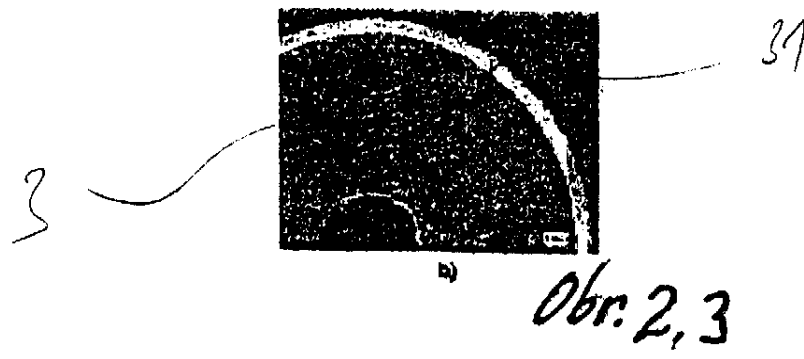
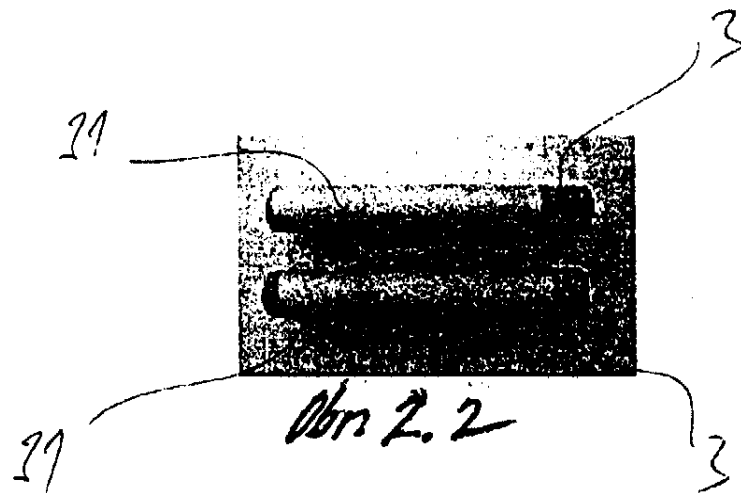
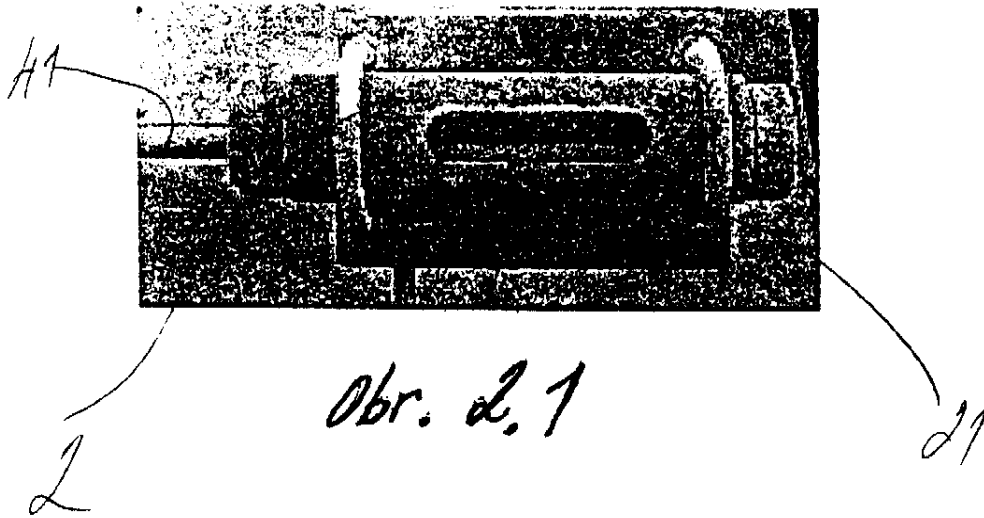
13. Zařízení podle nároku 11 nebo 12, **vyznačující se tím**, že přetlaková komora (2) má plášť s otvorem (21) tvořený grafitovou trubicí.

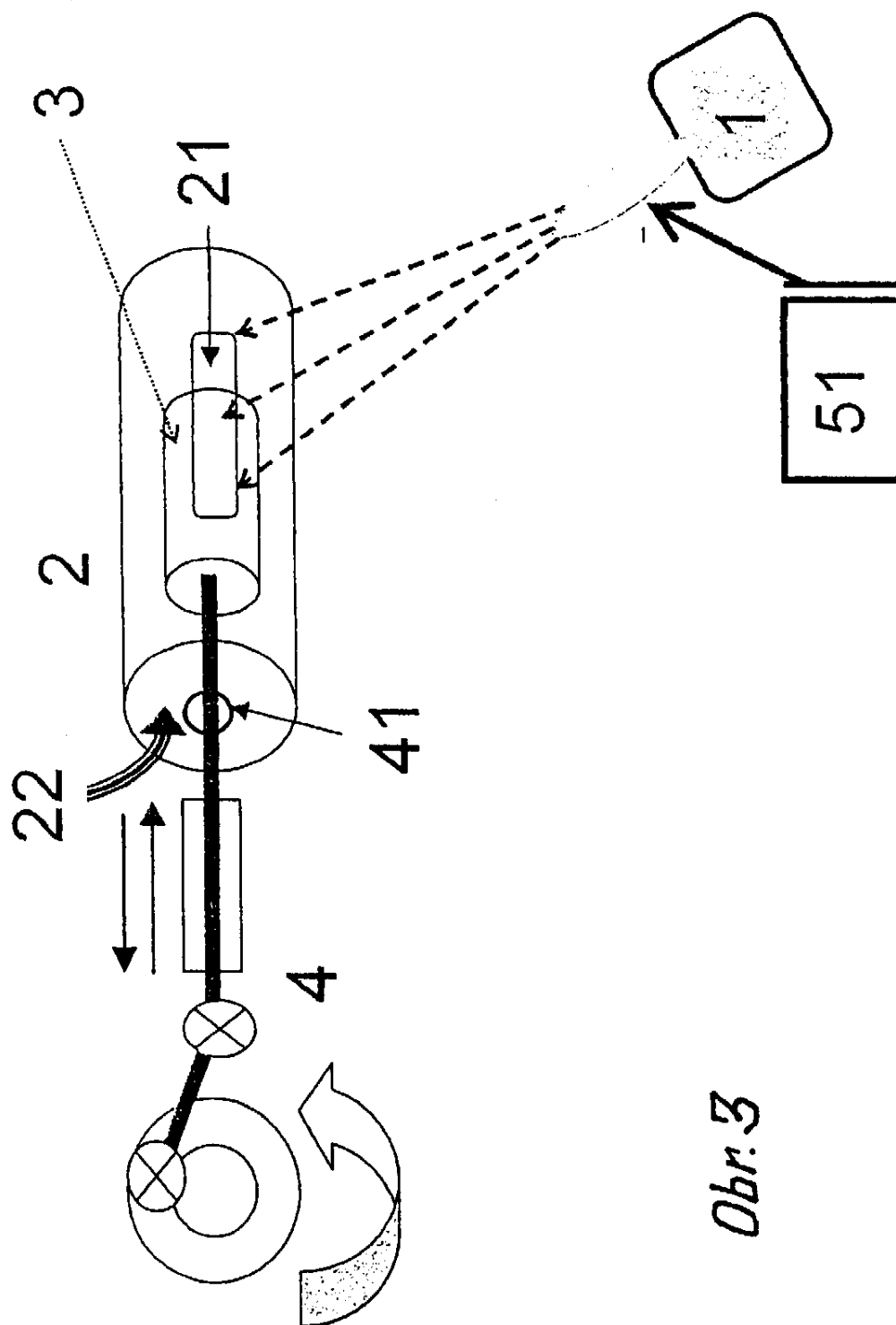
10

3 výkresy



Obr. 1





Obr. 3

Konec dokumentu