

[51] Int. Cl.

B22C 3/00 (2006.01)

B32B 15/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510118044.5

[43] 公开日 2006 年 6 月 7 日

[11] 公开号 CN 1781622A

[22] 申请日 2005.10.26

[21] 申请号 200510118044.5

[30] 优先权

[32] 2004. 10. 26 [33] US [31] 10/973762

[71] 申请人 联合工艺公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 J·E·珀斯基 J·J·小帕科斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 邹雪梅

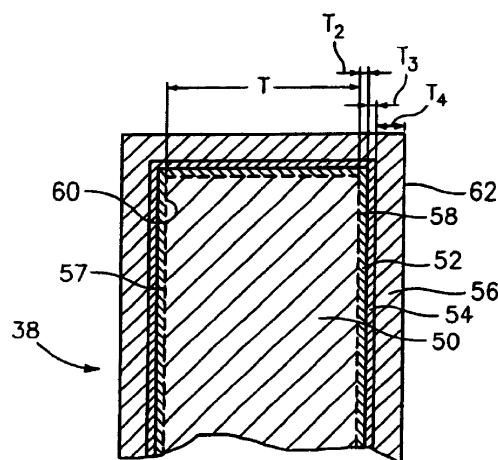
权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

不可氧化涂层

[57] 摘要

通过在基质上面施加第一层涂覆基质，第一层包括占大部分重量的非难熔第一金属。在第一层上面施加第二层，第二层包括占大部分重量的第二金属的碳化物和/或氮化物。在第二层上面施加第三层，第三层包括占大部分重量的陶瓷。基质可为基于难熔金属的熔模精密铸造芯。



1. 一种熔模精密铸造芯，包括：
基于难熔金属的基质；
主要由陶瓷组成的第一层；和
5 第二层，其位于第一层和基质之间，主要由一种或多种碳化物和/
或氮化物组成，
其中存在下面的至少一种：
位于第二层和基质之间并主要由具有 FCC 晶格结构的一种或多种
其它金属组成的第三层；和
10 具有少量所述一种或多种其它金属的基质的固溶体表面层。
2. 权利要求 1 的芯，其中：
该陶瓷基本由氧化铝、莫来石、氧化镁和二氧化硅中的至少一种
组成，
该基质基于钨。
15 3. 权利要求 1 的芯，其中：
没有所述第三层；和
所述一种或多种其它金属基本由镍组成。
4. 权利要求 1 的芯，其中：
第一层基本由氧化铝组成，第一厚度为公称第一厚度。
20 5. 权利要求 1 的芯，其中在第一个位置处：
第一层具有至少 4.0 μ 的第一厚度；
第二层具有 1.0-4.0 μ 的第二厚度；和
该基质具有超过 50 μ 的厚度。
6. 权利要求 1 的芯，其为结合有以下的第一芯：
25 陶瓷的或基于难熔金属的第二芯；和
基于烃的材料，第一芯和第二芯至少部分埋置在其中。
7. 一种生产制品，包括：
基于难熔金属的基质；
提供阻挡层的第一装置；
30 第二装置，位于第一装置和基质之间，用于保护第一装置并包含
一种或多种碳化物和/或氮化物；和
第三装置，位于第二装置和基质之间，用于基本阻止碳和氮中的

至少一种从第二装置渗透到基质中。

8. 权利要求 7 的制品，其中：

第一装置为陶瓷；

第二装置为碳化物；和

5 第三装置为 fcc 材料。

9. 一种涂覆基质的方法，包括：

在基质上面施加第一层，第一层包含占大部分重量的非难熔第一金属；

10 在第一层上面施加第二层，第二层包含占大部分重量的第二金属的碳化物和/或氮化物；和

在第二层上面施加第三层，第三层包含占大部分重量的陶瓷。

10. 权利要求 9 的方法，还包括：

将第一金属基本扩散到基质内，其至少大部分发生在施加第二层和施加第三层的一种或两种过程中。

15 11. 权利要求 9 的方法，其中：

该陶瓷基本由第三金属的氧化物组成。

12. 权利要求 9 的方法，其中：

该基质包括占大部分重量的一种或多种难熔金属。

13. 权利要求 9 的方法，其中：

20 第一层被直接沉积到基质上面；

第二层被直接沉积到第一层上面；和

第三层被直接沉积到第二层上面。

14. 权利要求 9 的方法，其中：

第一金属形成 FCC 晶格结构。

25 15. 权利要求 9 的方法，其中：

第二金属为钛；和

该陶瓷基本由氧化铝、莫来石、氧化镁和二氧化硅中的至少一种组成。

16. 权利要求 9 的方法，其中：

30 通过电镀沉积第一层；

通过气相沉积沉积第二层；和

通过气相沉积沉积第三层。

17. 权利要求 9 的方法, 其中:
通过电镀沉积第一层;
通过化学气相沉积沉积第二层; 和
通过化学气相沉积沉积第三层。
- 5 18. 权利要求 9 的方法, 其中:
第一层被沉积至 $1-3\mu$ 的第一厚度;
第二层被沉积至 $1-3\mu$ 的第二厚度; 和
第三层被沉积至 $15-25\mu$ 的第三厚度。
- 10 19. 权利要求 9 的方法, 其中:
第一层被沉积至至少 1μ 的第一厚度;
第二层被沉积至至少 0.5μ 的第二厚度; 和
第三层被沉积至至少 5μ 的第三厚度。
20. 权利要求 9 的方法, 其中该基质基本由基于钼的材料组成。
21. 权利要求 9 的方法, 其用于形成熔模精密铸造芯部件。
- 15 22. 权利要求 21 的方法, 还包括:
组装该芯与第二芯和在该芯上部分地形成第二芯中的至少一种;
模塑牺牲材料到该芯和第二芯上;
施加壳到牺牲材料上;
基本除去牺牲材料;
- 20 浇铸金属材料至少部分地代替牺牲材料; 和
破坏性地除去该芯、第二芯和壳。
23. 权利要求 22 的方法, 其中:
所述破坏性除去包括使用 HNO_3 基本除去至少第一层和第二层。
- 25 24. 一种涂覆基质的方法, 包括:
施加用于基本阻止碳渗透入该基质的第一层的步骤;
施加用于与第三层粘合的含碳第二层的步骤; 和
施加第三层作为阻挡层的步骤。

不可氧化涂层

技术领域

- 5 本发明涉及金属涂层。更具体地说，本发明涉及可氧化熔模精密铸造芯 (investment casting core) 的防护涂层。

背景技术

- 10 熔模精密铸造是一种用于形成具有复杂几何形状的金属部件尤其是中空部件的常用技术，并用于制造超合金燃气涡轮发动机部件。

- 燃气涡轮发动机广泛用于飞机推进、发电和船舶推进。在燃气涡轮发动机应用中，效率是主要目标。可通过在较高的温度下运转获得提高的燃气涡轮发动机效率，但涡轮节中的目前运转温度超过涡轮部件中使用的超合金材料的熔点。因此，通常的做法是提供空气冷却。
15 通过使相对冷的空气从发动机的压缩机段流过要被冷却的涡轮部件中的通道来提供冷却。这种冷却伴有就发动机效率而言的附带代价。因此，强烈需要提供增强的专用冷却，以便最大化从给定量冷却空气得到的冷却利用量。这可通过使用细微精密定位的冷却通道段得到。

- 关于内部冷却涡轮发动机零件如叶片和叶轮的熔模精密铸造，存在发展良好的领域。在典型的工艺中，制备具有一个或多个模腔的模具，每个模腔具有通常与要被铸造的零件相对应的形状。制备模具的典型工艺涉及使用零件的一个或多个蜡模。通过在通常与零件内冷却通道阳模相对应的陶瓷芯上模塑 (molding) 蜡形成模。在加壳过程中，以众所周知的方式环绕一个或多个这种模形成陶瓷壳。可通过如在高压釜中熔化除去蜡。壳可被烧制以使壳硬化。这就留下包括壳的模具，
20 其中壳具有一个或多个限定零件的室，室又包含限定冷却通道的陶瓷芯。然后将熔合金引入到模具内铸造零件。当冷却和固化合金后，壳和芯可从模塑的零件上以机械和/或化学方式除去。然后可在一个或多个步骤中机械加工和处理零件。

- 30 陶瓷芯本身可通过将陶瓷粉末和粘合剂材料的混合物注射到硬质钢模内模塑该混合物来形成。在脱离模后，然后加工未烧结的芯以除去粘合剂，并烧制以烧结陶瓷粉末到一起。向着更细微冷却特征的趋

势使芯制造技术受到压力。细微特征可能难于制造，和/或一旦制造，可能检验证明是易碎的。Shah 等人的普通转让共同未决的美国专利 6637500 公开了难熔金属芯尤其在熔模精密铸造中的一般使用。但是，各种难熔金属往往在较高的温度下氧化，例如在用于烧制壳的温度和
5 熔化超合金的温度附近。因此，壳烧制可能大大破坏难熔金属芯，并因此可能产生潜在不能令人满意的零件内部特征。另外，难熔金属可能经受来自熔化超合金部件的侵蚀。有必要在难熔金属芯基质上使用防护涂层保护基质在高温下不会氧化和/或不会发生与超合金的化学相互作用。典型的涂覆包括首先施加一层铬到基质上，然后施加一层
10 氧化铝到铬层上（例如通过化学气相沉积（CVD）技术）。但是，对环境/毒性的特别关注注意到铬的使用。因此，仍有进一步改进这种涂层和它们的施加技术的空间。

发明内容

15 本发明的一个方面涉及一种包括带涂层的基于难熔金属的基质的熔模精密铸造芯。第一涂层主要（例如占大部分重量）由陶瓷组成。第二涂层位于第一层和基质之间，并主要由一种或多种碳化物和/或氮化物组成。存在下面的至少一种：位于第二层和基质之间并大部分由具有 FCC 晶格结构的一种或多种其它金属组成的第三层；和具有少量
20 所述一种或多种其它金属的基质的固溶体表面层。

在各种实施方案中，陶瓷可基本由氧化铝、莫来石、氧化镁和二
氧化硅中的至少一种组成。基质可为基于钨的。可没有这种第三层。一种或多种其它金属可基本由镍组成。第一层可基本由氧化铝组成，
第一厚度为公称（即中值）第一厚度。在第一个位置处：第一层可具
25 有至少 4.0μ 的第一厚度；第二层可具有 $1.0-4.0\mu$ 的第二厚度；基质可具有超过 50μ 的厚度。芯可为结合有以下的芯：陶瓷或难熔金属第二芯；和基于烃的材料，其中第一芯和第二芯至少部分埋置在基于烃的材料中。

本发明的另一方面涉及包括一种基于难熔金属的基质的生产制
30 品。第一装置提供阻挡层。第二装置，位于第一装置和基质之间，保护第一装置并包含一种或多种碳化物和/或氮化物。第三装置，位于第二装置和基质之间，基本阻止碳和氮中的至少一种从第二装置渗透到

基质。在各种实施方案中，第一装置可为陶瓷，第二装置可为碳化物，第三装置可为 fcc(面心立方)材料。

5 本发明的另一方面涉及一种涂覆基质的方法。在基质上面施加第一层，并包含占大部分重量的非难熔第一金属。在第一层上面施加第二层，并包含占大部分重量的第二金属的碳化物和/或氮化物。在第二层上面施加第三层，并包含占大部分重量的陶瓷。

在各种实施方案中，第一金属可基本扩散到基质内，其至少一大部分发生在施加第二层和施加第三层的一种或两种过程中。陶瓷可基本由第三金属的氧化物组成。基质可包括占大部分重量的一种或多种
10 难熔金属。第一层可直接沉积在基质上面。第二层可直接沉积在第一层上面。第三层可直接沉积在第二层上面。第一金属可形成 FCC 晶格结构。第二金属可为钛。陶瓷可基本由氧化铝、莫来石、氧化镁和二氧化硅中的至少一种组成。可通过电镀沉积第一层。可通过气相沉积来沉积第二和第三层。第一层可被沉积至至少 1μ 的(例如 $1-3\mu$)的
15 第一厚度。第二层可被沉积至至少 0.5μ 的(例如 $1-3\mu$)的第二厚度。第三层可被沉积至至少 5μ 的(例如 $15-25\mu$)的第三厚度。基质可基本由基于钨的材料组成。该方法可用于形成熔模精密铸造芯部件。该方法可还包括：组装具有第二芯的芯和部分地在芯上形成第二芯，两者中的至少一种；模塑牺牲材料到芯和第二芯上；施加壳到牺牲材料上；
20 基本除去牺牲材料；浇铸金属材料至少部分代替牺牲材料；和破坏性地除去芯、第二芯和壳。破坏性除去可包括使用 HNO_3 基本除去至少第一层和第二层。

25 本发明的另一方面涉及一种涂覆基质的方法。有施加用于基本阻止碳渗透到基质的第一层的步骤。有施加用于与第三层粘合的含碳第二层的步骤。有施加第三层作为阻挡层的步骤。

在下面的附图和描述中陈述了本发明一种或多种实施方案的细节。从描述和附图和从权利要求中将明白本发明的其它特征、目的和优点。

30 附图说明

图 1 为用于形成燃气涡轮发动机翼型元件的带壳熔模精密铸造模的横截面图。

图 2 为图 1 模的难熔金属芯的截面图。

图 3 为形成和使用图 1 模的工艺流程图。

各个图中相同的参考数字和标记代表相同的元件。

5 具体实施方式

图 1 显示了包括模 22 和陶瓷壳 24 的带壳熔模精密铸造模 20。模 22 包括至少部分模塑在芯组件上的牺牲性蜡状材料 26 (例如天然或合成蜡或其它基于烃的材料)。芯组件包括陶瓷进料芯 (feed core) 28, 其具有用于在被铸造的最终零件 (例如燃气涡轮发动机涡轮叶片或叶
10 轮) 中形成一系列通常平行、顺翼展方向延伸的进料通道的一系列通常平行的支架 30、32 和 34。组装到进料芯 28 的是一系列难熔金属芯 (RMC) 36 和 38。RMC 36 和 38 的一部分可容纳在进料芯 28 的室 40 和 42 中, 并通过陶瓷粘合剂 44 在其中固定。RMC 36 和 38 的其它部分可嵌入在壳 24 中, 以便 RMC 36 和 38 最终形成从进料通道到零件外
15 表面的出口通道。典型的 RMC 36 为翼片压力和吸入侧表面提供薄膜冷却通道, 典型的 RMC 38 提供翼片后缘冷却。现有技术中或仍将开发的技术中许多其它构造也是可能的。

图 2 显示了 RMC 之一 (例如 38) 的更多细节。典型的 RMC 38 具有难熔金属或基于难熔金属的合金、金属间化合物或其它材料的基质
20 50。典型的难熔金属为 Mo、Nb、Ta 和 W。可以以丝或片料得到这些, 并适当切割和成形。涂层体系包括最初沉积在基质上面的底层 52。尽管为了说明而非连续地示出, 但在典型的实施方案中, 底层材料变得扩散到基质材料中。中间层 54 在底层上面, 外层 56 在中间层上面。

典型的外 (和最外) 层 56 可提供化学保护、机械保护和热绝缘的
25 综合作用, (例如, 用作对于可能与基质形成合金或以其它方式侵蚀基质的浇铸金属的渗透坚固阻挡层或对于氧的坚固阻挡层以防止氧化)。典型的外层材料为通过沉积 (例如化学气相沉积 (CVD)) 堆积的陶瓷 (例如氧化铝)、莫来石、二氧化硅 (硅石) 和氧化镁)。

典型的中间层 54 可主要用作用于与外层 56 良好粘合的粘结层。
30 中间层还可提供对氧的阻塞层或辅助阻挡层。典型的中间层材料为通过沉积 (例如 CVD) 堆积的碳化物或氮化物 (例如碳化钛)。这种材料有利地在范围为 1500-1600℃ 的外层沉积温度下是稳定的。

典型的底（和最内）层 52 可用于至少临时固定中间层到基质上，同时不会不利地与基质反应。典型的底层材料包括通过电镀堆积的具有面心立方（FCC）结构的金属（例如镍或铂）。这种晶格结构可具有对中间层沉积过程中碳和/或氮原子偶然渗透的有利耐受性，没有结构完整性的毁灭损失或这种原子到基质的大量传输。在没有这种底层时，在 CVD 的典型高温下，将有大量碳和/或氮渗透到基质内。这种渗透可能是，在难熔金属的典型体心立方（BCC）晶格结构方面来说，特别成问题的。渗透可形成包含难熔金属碳化物和/或氮化物的脆化层。这种脆化可作为通过涂层扩展的裂痕的源。

10 由例如表面包括一对相对面 57 和 58 且中间厚度为 T 的片料形成典型的基质 50。可在基质 50 中压印、切割或以其它方式提供复合冷却特征。涂层体系和底层 52 的内表面 60 位于基质 50 外表面上面，涂层体系和外层 54 的外表面 62 提供 RMC 38 的外表面。层之间的过渡可能是急剧的或可具有组成梯度。在典型的实施方案中，底层 52 具有沉积的厚度 T_2 ，中间层 54 具有厚度 T_3 ，外层 56 具有厚度 T_4 。典型的 T 为至少 50μ ，范围更小地为至少 100μ 。典型的 T_2 为 $1-10\mu$ ，范围更小地为 $1-4\mu$ ，或 $1-3\mu$ 。典型的 T_3 为 $0.5-5\mu$ ，范围更小地为 $1-4\mu$ 或 $1-3\mu$ 。典型的 T_4 为至少 4μ ，范围更小地为 $5-25\mu$ ，或 $15-25\mu$ 。

图 3 显示了示例性的制造和使用的典型过程 200（为了说明而简化）。基质形成 202 方法，包括：如通过从片料压印然后随之弯曲或另外成形，以提供用于铸造所需特征的相对旋绕形状。在除去残余氧化物的任何清洁（例如酸和/或碱洗然后是去离子水冲洗）后，在基质上面施加 204（例如通过电镀）第一金属（例如基本纯的镍）形成底层 52。

25 在任何进一步的清洁后，施加 206（例如通过 CVD）一种或多种第二金属的一种或多种碳化物和/或氮化物（例如基本纯的碳化钛，其可在商业上以低价格得到）形成中间层。在 CVD 过程的高温下，在内侧 Mo/Ni 边界处，可能有互相扩散，形成 Mo-Ni 固溶体的区域。另外，少量碳可能从沉积蒸汽中扩散到镍内，尤其是在沉积过程开始时，在大量碳化钛聚集前。施加 210（例如紧跟着碳化钛沉积后在相同的室中还通过 CVD）陶瓷阻挡层材料（例如氧化铝）形成外层 56。在外层 56 的沉积过程中，Mo 和 Ni 的相互扩散可能会继续。有利地，基本全部

Ni 被消耗。得到的固溶体层可具有相对低的镍含量（例如在外侧尽头处为 2%或更低）。Ni 层的缺乏提高了热性能，因为 Ni 的熔点相对低。Ni 的这种扩散在沉积结束时还没有完成，它可通过后沉积加热步骤获得。或者或另外地，预沉积加热步骤可引起扩散部分首先开始。另外的层、处理和组成/过程变化是可能的。

然后将 RMC 组装 220 到进料芯或其它芯上。典型的进料芯可分开形成（例如通过从基于硅的或其它陶瓷材料成型）或作为组装的一部分形成（例如通过部分地在 RMC 上成型这种进料芯材料）。组装还可发生在用蜡状材料 26 过成型 (Overmolding) 222 芯组件的模组装中。过成型 222 形成然后被加壳 214（例如通过形成基于二氧化硅壳的多级粉刷过程 (stuccoing process)）的模。除去 216（例如通过蒸汽高压釜）蜡状材料 26。可有辅助的模具制备（例如修整、烧制、组装）。烧制可进行全部或部分后沉积加热以确保上述的 Mo-Ni 相互扩散。铸造过程 218 引入一种或多种熔融材料（例如用于形成基于 Ni、Co 和 Fe 中一种或多种的超合金）和使这类材料固化。然后除去 220（例如通过机械手段）壳。然后除去 222（例如通过化学手段）芯组件。然后可机械加工 224 铸态的铸造品，并进行进一步处理 226（例如机械处理、热处理、化学处理和涂覆处理）。

本发明的体系和方法可具有超越含铬涂层的一个或多个优点。显著的是降低的毒性。一般使用六价铬——一种特别有毒的离子的溶液施加含铬涂层。此外，当带涂层的芯被最终溶解时，一部分铬将返回到这种有毒价态。本发明的涂层可具有小于 0.2wt%、优选小于 0.01wt% 的铬，并最优选具有不能检测到的铬。

已描述了本发明的一种或多种实施方案。但是，应认识到，在脱离本发明的精神和范围的情况下，可进行各种改进。例如，涂层可用于制造具有已有的或又开发的构造的芯。任何这种构造的细节可影响任何特定实施方案的细节，诸如特定陶瓷芯和壳材料和铸造材料和条件的细节。因此，其它实施方案都在下面权利要求的范围内。

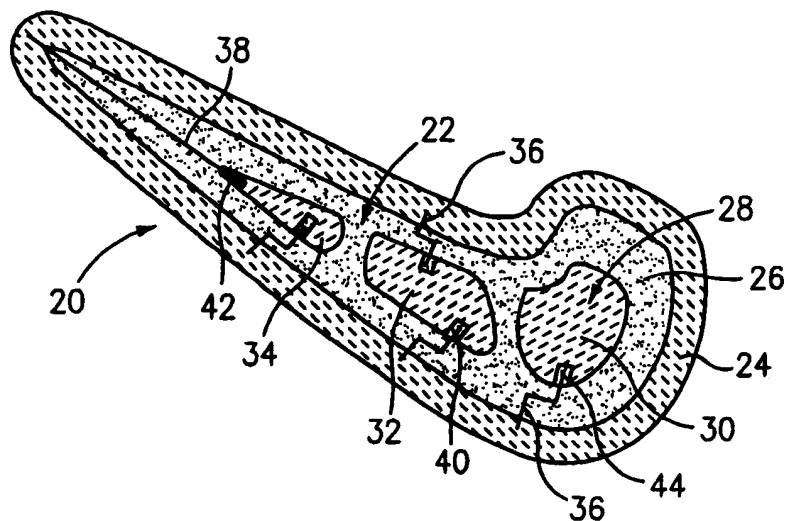


图 1

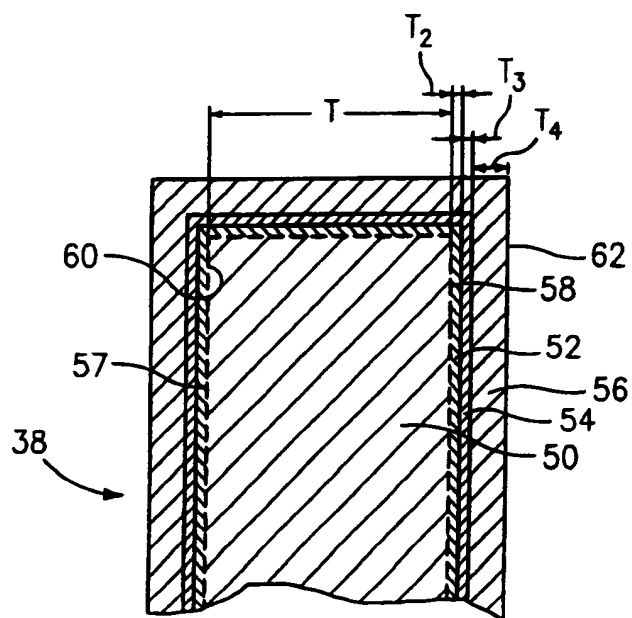


图 2

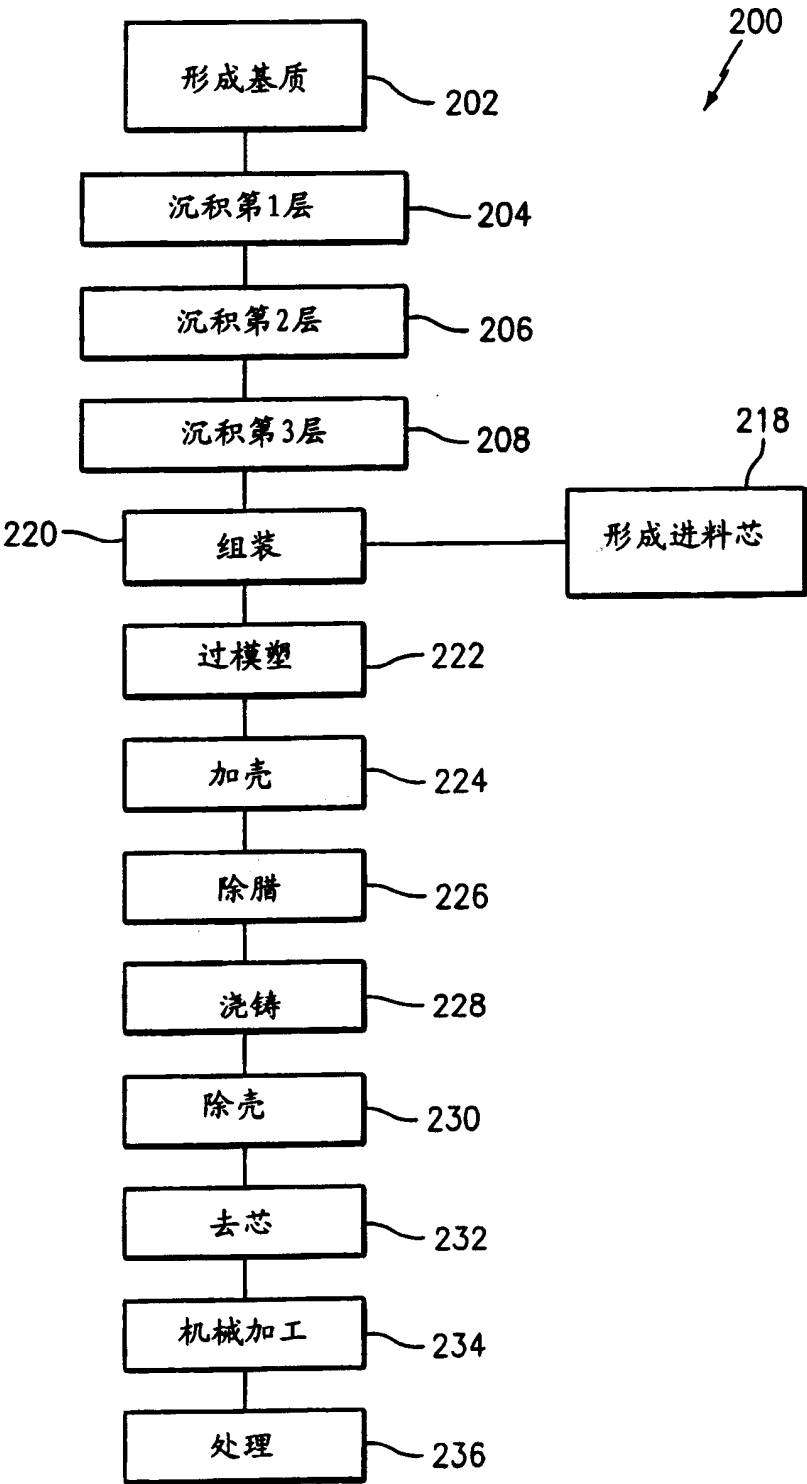


图 3