

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243004 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **430833**

(22) Data zgłoszenia: **2019.08.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.02.08 BUP 03/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.05 WUP 23/2023**

(51) MKP:

**C23C 10/48** (2006.01)

**C23C 10/52** (2006.01)

**C23C 12/00** (2006.01)

**C23C 22/74** (2006.01)

**C23C 26/02** (2006.01)

**C23C 28/00** (2006.01)

**B32B 15/01** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA RZESZOWSKA**  
**IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MAREK GÓRAL, Sędziszów Małopolski, PL**  
**TADEUSZ KUBASZEK, Rzeszów, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Ilona Szuba, Rzeszów, PL**

(54) Tytuł:

**Powłokowa bariera cieplna na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl oraz sposób jej wytwarzania**

**PL 243004 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest powłokowa bariera cieplna na podłożu ze stopów, tytanu typu  $\gamma$ -TiAl na osnowie fazy międzymetalicznej Ti Al oraz sposób wytwarzania tej powłokowej bariery cieplnej.

Stopy tytanu na osnowie fazy międzymetalicznej  $\gamma$ -(TiAl) charakteryzują się małą odpornością na utlenianie w temperaturze od 900°C do 1000°C oraz na korozję siarkową. Obecnie brak jest technicznych możliwości opracowania składu chemicznego stopów tytanu  $\gamma$ -(TiAl) zapewniającego dobrą odporność na korozję. Znane są różne rodzaje warstw żaroodpornych dla podłoża stopów  $\gamma$ -TiAl. Z publikacji Tang Z., Niewolak L., Schemet V., Singheiser L., Quadackers W. J., Wang F., Wu W. oraz Gil A. pt.: „Development of oxidation resistant coatings for  $\gamma$ -TiAl based alloys”, Materials Science and Engineering A328, 2002, str. 297–301 znane są warstwy aluminidkowe na osnowie faz  $TiAl_2$ ,  $TiAl_3$ , w tym modyfikowane krzemem i chromem oraz warstwy metaliczne na osnowie wieloskładnikowego stopu typu MeCrAlY. Natomiast z publikacji Jung H. G., Kim K. Y. pt.: „Effect of ternary elements on oxidation behavior of aluminized TiAl alloys”, Oxidation of metals, Vol, 58, Nos ½, sierpień 2002, Nishimoto T., Izumi T., Hayashi Sh., Narita T. pt.: „Two-step Cr and al. diffusion coating on TiAl at high temperatures, Intermetallics 11, 2003, str. 225–235 oraz Xiang Z. D., Rose S. R. pt.: „Oxidation resistance of diffusion coatings formed by pack-codeposition of Al and Si on  $\gamma$ -TiAl”, znane są sposoby wytwarzania tych warstw sposobem kontaktowo-gazowym.

Z opisu patentowego PL 203632 B1 znana jest powłoka złożona ze stopu na osnowie fazy międzymetalicznej  $\gamma$ -TiAl wzbogacona w pierwiastki, zwłaszcza chrom, poprawiające odporność na utlenianie, która wytwarzana jest sposobem fizycznego osadzania z fazy gazowej – Physical Vapour Deposition – PVD.

Z opisu patentowego US 5413871 A znane, jest zastosowanie powłokowych barier cieplnych z zewnętrzną warstwą ceramiczną do ochrony powierzchni łopatek turbin silników lotniczych. Natomiast z publikacji Gauthier V., Dettenwagnger F., Schutze M. pt.: „Oxidation behavior of  $\gamma$ -TiAl coated with zirconia thermal barriers”, Intermetallics 10, 2002, str. 667–674 oraz Braun R., Frohlich M, Braue W., Leyens Ch. pt.: „Oxidation behaviour of gamma titanium-aluminides with EB-PVD thermal barrier coatings exposed to air at 900°C” znane są badania nad wytworzeniem zewnętrznej warstwy tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru metodami natryskiwania plazmowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego – Atmospheric Pressure Plasma Spraying – APS oraz fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronów – Electron Beam Physical Vapour Deposition – EB-PVD.

Z opisu patentowego DE 102006043436 B3 znane jest zastosowanie efektu oddziaływania fluoroków poprawiającego żaroodporność powłok TBC. Z publikacji Brauna, Kefma, Frohlicha i Leyens'a pt.: „Oxidation resistance of  $\gamma$ -TiAl based alloy Ti-45Al-8Nb coated with intermetallic Ti-Al-OrY layers and EB-PVD zirconia-topcoats at 950°C in air”, Surface and Coatings Technology,; 222, 2013, s. 128–134 znane jest natomiast zastosowanie efektu fluoroków do wytworzenia powłokowej bariery cieplnej na podłożu stopów TiAl. Wynika z niej także możliwość wytworzenia warstwy ceramicznej powłok TBC o budowie kolumnowej w procesie EB-PVD.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku EP 2631327 A1 znany jest sposób wytwarzania warstwy ceramicznej na podłożu metalicznym oraz warstw żaroodpornych. Ten znany sposób, nazywany jest fizycznym osadzaniem z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego – Plasma Spray Physical Vapour Deposition – PS-PVD: W tym znanym sposobie warstwa ceramiczna może być osadzana na podłożu metaliczne, zwłaszcza fazy między metalicznej lub tlenkowej.

Zastosowanie sposobu EB-PVD do wytwarzania warstwy ceramicznej zwiększa koszty produkcji. Alternatywnym dla niego sposobem, w szczególności do wytwarzania warstw na łopatkach turbiny niskiego ciśnienia, jest sposób PS-PVD, który umożliwia prowadzenie procesu osadzania warstwy w warunkach odparowania, proszku za pomocą palnika plazmowego. Sposób PS-PVD umożliwia wytworzenie warstwy o właściwościach zbliżonych do warstw wytworzonych w procesie EB-PVD.

Z publikacji M. Góral, T. Kubaszek, K. Gajewski „Wpływ warunków krzemowania metodą kontaktowo-gazową na mikrostrukturę warstw na podłożu tytanu”, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, 299 Mechanika 91, RUTMech t. XXXVI, z. 91 (1-2/19) s. 17–26 wiadomym jest, że krzem tworzy z tytanem krzemki typu  $Ti_3Si$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$ ,  $TiSi_2$ .

Celem wynalazku jest opracowanie nowej powłokowej bariery cieplnej na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl do ochrony powierzchni tych stopów, która będzie odporna na korozję oraz nowego sposobu wytwarzania tej powłokowej bariery cieplnej.

Powłokowa bariera cieplna na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, według wynalazku charakteryzuje się tym, że na tym podłożu osadzona jest między warstwą aluminidkową złożoną z fazy  $TiAl_2$ , lub fazy  $TiAl_3$ , przy czym w osnowie  $TiAl_3$  zawiera ona wydzielone krzemki tytanu ze zbioru  $Ti_3Si$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$ ,  $TiSi_2$ , a na tej między warstwie aluminidkowej jest warstwa tlenkowa tlenków wzrastających termicznie, która zawiera zwłaszcza tlenek aluminium, a na tej warstwie tlenkowej jest zewnętrzna warstwa ceramiczna, która zawiera tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru i która ma budowę kolumnową.

Sposób wytwarzania powłokowej bariery cieplnej na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, według wynalazku charakteryzuje się tym, że na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl osadza się metodą gazową, albo metodą-zawiesinową, między warstwę aluminidkową złożoną z fazy  $TiAl_2$  lub fazy  $TiAl_3$ , przy czym osadzanie metodą gazową prowadzi się w piecu w temperaturze od  $900^\circ C$  do  $1050^\circ C$  w czasie od 4 do 12 godzin, a jako źródło aluminium wykorzystuje się granule Al-Cr zawierające co najmniej 50% mas. Al, natomiast jako aktywator stosuje się fluorek glinu  $AlF_3$  w ilości od 0,05% mas. do 2% mas., zaś w metodzie zawiesinowej, na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl nakłada się między warstwę aluminidkową z zawiesiny, którą stanowi zawiesina wodna proszku aluminium i proszku krzemu o zawartości krzemu od 5% mas. do 40% mas. frakcji stałej, przy czym proszek krzemu i proszek aluminium stosuje się o uziarnieniu co najwyżej  $10 \mu m$ , zaś zawiesinę na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl nakłada się przez zanurzenie tego podłoża w tej zawieszynie albo nakłada się pędzlem albo nakłada się przez malowanie natryskowe, a następnie utworzoną między warstwę aluminidkową suszy się i następnie poddaje się wyżarzaniu dyfuzyjnemu w temperaturze od  $900^\circ C$  do  $1050^\circ C$  w czasie od 2 do 8 godzin, po czym powierzchnię oczyszcza się przez szlifowanie albo przez piaskowanie, i kolejno na wytworzoną między warstwę aluminidkową nakłada się warstwę tlenkową tlenków wzrastających termicznie zawierającą zwłaszcza tlenek aluminium, którą formuje się tak, że do strumienia plazmy wprowadza się tlen przy natężeniu przepływu  $4 dm^3/min$  pod ciśnieniem od 150 Pa do 200 Pa, a następnie tym strumieniem plazmy, prowadzonym z natężeniem przepływu od  $95 dm^3/min$  do  $120 dm^3/min$ , zawierającym ponadto gazy obojętne nagrzewa się międzywarstwę aluminidkową w warunkach obniżonego ciśnienia w czasie od 20 do 30 minut, po czym na warstwie tlenkowej osadza się warstwę ceramiczną, tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, którą formuje się w poprzez fizyczne jej osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego, w którym stosuje się gaz plazmotwórczy zawierający hel i argon wprowadzany przy natężeniu przepływu od  $80 dm^3/min$  do  $120 dm^3/min$  pod ciśnieniem od 50 Pa do 200 Pa.

Korzystnie wytwarzanie między warstwy aluminidkowej w piecu prowadzi się w atmosferze argonu albo w atmosferze wodoru, zaś wyżarzanie dyfuzyjne prowadzi się w atmosferze argonu albo prowadzi się w próżni.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli w procesie formowania warstwy tlenkowej tlenków wzrastających termicznie w strumieniu plazmy jako gaz obojętny stosuje się argon lub hel.

Zastosowanie w powłokowej barierze cieplnej na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, warstwy tlenkowej umieszczonej na powierzchni międzywarstwy aluminidkowej zwiększa przyczepność do niej warstwy ceramicznej. Utworzona warstwa tlenku aluminium w warstwie tlenkowej ogranicza rozrost strefy tlenków wzrastających termicznie (TGO, Thermally Grown Oxides) i ogranicza naprężenia wewnętrzne w międzywarstwie aluminidkowej.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia powłokową barierę cieplną na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl w widoku schematycznym.

Powłokowa bariera cieplna na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, według wynalazku, w pierwszym przykładzie wykonania posiada na podłożu 1 ze stopu tytanu na osnowie fazy międzymetalicznej  $TiAl$  międzywarstwę aluminidkową 2, która złożona jest z fazy  $TiAl_2$  i fazy  $TiAl_3$ , w której osnowie  $TiAl_3$  rozmieszczone są wydzielone krzemki tytanu 3  $Ti_xSi_y$  ze zbioru  $Ti_3Si$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Ti_5Si_4$ ,  $TiSi$ ,  $TiSi_2$ . Na tej międzywarstwie aluminidkowej 2 jest warstwa tlenkowa 4 tlenków wzrastających termicznie, która zawiera głównie tlenek aluminium. Na warstwie tlenkowej 4 jest zewnętrzna warstwa ceramiczna 5 o budowie kolumnowej, która zawiera tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru.

Powłokowa bariera cieplna na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, według wynalazku, w drugim przykładzie wykonania posiada na podłożu 1 ze stopu tytanu na osnowie fazy międzymetalicznej  $TiAl$  międzywarstwę aluminidkową 2, która złożona jest z fazy  $TiAl_2$ . Na tej międzywarstwie aluminidko-

wej 2 jest warstwa tlenkowa 4 tlenków wzrastających termicznie, która zawiera głównie tlenek aluminium. Na warstwie tlenkowej 4 jest zewnętrzna warstwa ceramiczna 5, która zawiera tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru.

Powłokowa bariera cieplna na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, według wynalazku, w trzecim przykładzie wykonania posiada na podłożu 1 ze stopu tytanu na osnowie fazy międzymetalicznej; TiAl międzywarstwę aluminidkową 2, która złożona jest z fazy  $\text{TiAl}_3$  i w której rozmieszczone są wydzielone krzemki tytanu  $3 \text{Ti}_x\text{Si}_y$  ze zbioru  $\text{Ti}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{TiSi}$ ,  $\text{TiSi}_2$ . Na tej międzywarstwie aluminidkowej 2 jest warstwa tlenkowa 4 tlenków wzrastających termicznie, która zawiera zwłaszcza tlenek aluminium. Na warstwie tlenkowej 4 jest zewnętrzna warstwa ceramiczna 5, która zawiera tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru.

Sposób wytwarzania powłokowej bariery cieplnej na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl osadza się metodą gazową międzywarstwę aluminidkową 2 złożoną z fazy  $\text{TiAl}_2$  oraz  $\text{TiAl}_3$ , przy czym jako źródło aluminium stosuje się granule Al-Cr zawierające 50% mas. Al. Jako aktywator stosuje się fluorek glinu –  $\text{AlF}_3$  w ilości 2% mas. Proces prowadzi się w piecu w atmosferze argonu i wodoru w temperaturze  $1050^\circ\text{C}$  w czasie 12 godzin. Następnie nakłada się warstwę tlenkową 4 tlenków wzrastających termicznie poprzez wstępne utlenianie międzywarstwy aluminidkowej 2, przy czym do mieszaniny gazów plazmatwórczych, wprowadza się tlen z natężeniem przepływu  $4 \text{ dm}^3/\text{min}$  przy ciśnieniu 200 Pa. Gaz plazmatwórczy stanowi mieszanina helu i argonu, a wartość natężenia ich przepływu wynosi  $120 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Utlenianie prowadzi się w czasie 30 minut. Kolejno, na tej warstwie tlenkowej 4, osadza się zewnętrzną warstwę ceramiczną 5 tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, którą formuje się poprzez fizyczne jej osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego (PS-PVD). Jako gaz plazmatwórczy stosuje się mieszaninę helu i argonu, której wartość natężenia przepływu ustala się na  $120 \text{ dm}^3/\text{min}$ , przy zastosowaniu ciśnienia 200 Pa.

Sposób wytwarzania powłokowej bariery cieplnej na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl osadza się metodą gazową międzywarstwę aluminidkową 2 złożoną z fazy  $\text{TiAl}_2$ , przy czym jako źródło aluminium stosuje się granule Al-Cr zawierające 75% mas. Al. Jako aktywator stosuje się fluorek glinu –  $\text{AlF}_3$  w ilości 0,5% mas. Proces prowadzi się w piecu w atmosferze argonu i wodoru w temperaturze  $950^\circ\text{C}$  w czasie 8 godzin. Następnie nakłada się warstwę tlenkową 4 tlenków wzrastających termicznie, poprzez wstępne utlenianie międzywarstwy aluminidkowej 2, przy czym do mieszaniny gazów plazmatwórczych, wprowadza się tlen z natężeniem przepływu  $4 \text{ dm}^3/\text{min}$  przy ciśnieniu 200 Pa. Gaz plazmatwórczy stanowi mieszanina helu i argonu, a wartość natężenia ich przepływu wynosi  $120 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Utlenianie prowadzi się w czasie 30 minut. Kolejno, na tej warstwie tlenkowej 4, osadza się zewnętrzną warstwę ceramiczną 5 tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, którą formuje się poprzez fizyczne jej osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego (PS-PVD). Jako gaz plazmatwórczy stosuje się mieszaninę helu i argonu, której wartość natężenia przepływu ustala się na  $80 \text{ dm}^3/\text{min}$ , przy zastosowaniu ciśnienia 150 Pa.

Sposób wytwarzania powłokowej bariery cieplnej na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, według wynalazku, w trzecim przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl osadza się metodą gazową międzywarstwę aluminidkową 2 złożoną z fazy  $\text{TiAl}_3$ , przy czym jako źródło aluminium stosuje się granule Al-Cr zawierające 60% mas. Al. Jako aktywator stosuje się fluorek glinu –  $\text{AlF}_3$  w ilości 0,05% mas. Proces prowadzi się w piecu w atmosferze argonu i wodoru w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  w czasie 4 godzin. Następnie nakłada się warstwę tlenkową 4 tlenków wzrastających termicznie zawierającą głównie tlenek aluminium poprzez wstępne utlenianie międzywarstwy aluminidkowej 2, przy czym do mieszaniny gazów plazmatwórczych, wprowadza się tlen z natężeniem przepływu  $4 \text{ dm}^3/\text{min}$  przy ciśnieniu 200 Pa. Gaz plazmatwórczy stanowi mieszanina helu i argonu, a wartość natężenia przepływu wynosi  $120 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Utlenianie prowadzi się w czasie 30 minut. Warstwę tlenkową 4 formuje się zwłaszcza z tlenku glinu. Kolejno, na tej warstwie tlenkowej 4, osadza się zewnętrzną warstwę ceramiczną 5 tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, którą formuje się poprzez fizyczne jej osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego (PS-PVD). Jako gaz plazmatwórczy stosuje się mieszaninę helu i argonu, której wartość natężenia przepływu ustala się na  $50 \text{ dm}^3/\text{min}$ , przy zastosowaniu ciśnienia 80 Pa.

Sposób wytwarzania powłokowej bariery cieplnej na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, według wynalazku, w czwartym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że na podłożu 1 ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl osadza się metodą zawieszinową międzywarstwę aluminidkową 2 złożoną z fazy  $\text{TiAl}_2$  oraz

TiAl<sub>3</sub>, przy czym stosuje się zawiesinę wodną proszku aluminium o uziarnieniu 10 μm oraz proszku krzemu o uziarnieniu 10 μm. Zawartość krzemu w tej zawiesinie wynosi 40% mas. w stosunku do frakcji stałej stanowiącej łączną ilość proszku aluminium i proszku krzemu. Zawiesinę na międzywarstwę aluminidkową 2 nakłada się przez jej zanurzenie, po czym suszy się ją. Następnie warstwę zawiesiny poddaje się wyżarzaniu w temperaturze 1050°C w czasie 2 godzin w atmosferze argonu. W dalszej kolejności powierzchnię oczyszcza się przez szlifowanie. Następnie nakłada się warstwę tlenkową 4 tlenków wzrastających, termicznie, poprzez wstępne utlenianie międzywarstwy aluminidkowej 2, przy czym do mieszaniny gazów plazmotwórczych wprowadza się tlen z natężeniem przepływu 4 dm<sup>3</sup>/min przy ciśnieniu 150 Pa. Gaz plazmotwórczy stanowi mieszanina helu i argonu, a wartość prędkości ich przepływu wynosi 95 dm<sup>3</sup>/min. Utlenianie prowadzi się w czasie 30 minut. Kolejno, na tej warstwie tlenkowej 4, osadza się zewnętrzną warstwę ceramiczną 5 tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, którą formuje się poprzez fizyczne jej osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem (PS-PVD) za pomocą palnika plazmowego typu 03CP. Jako gaz plazmotwórczy stosuje się mieszaninę helu i argonu, której wartość natężenia przepływu ustala się na 120 dm<sup>3</sup>/min, przy zastosowaniu ciśnienia 200 Pa.

Sposób wytwarzania powłokowej bariery cieplnej na podłożu 1 ze stopów tytanu typu γ-TiAl według wynalazku, w piątym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że na podłożu 1 ze stopów tytanu typu γ-TiAl osadza się metodą zawiesinową międzywarstwę aluminidkową 2 złożoną z fazy TiAl<sub>3</sub>, przy czym stosuje się zawiesinę wodną proszku aluminium o uziarnieniu 8 μm oraz proszku krzemu o uziarnieniu 8 μm. Zawartość krzemu w tej zawiesinie wynosi 12.5% mas. w stosunku do frakcji stałej stanowiącej łączną ilość proszku aluminium i proszku krzemu. Zawiesinę na międzywarstwę aluminidkową 2 nakłada się pędzlem, po czym suszy się ją. Następnie warstwę zawiesiny poddaje się wyżarzaniu w temperaturze 975°C w czasie 5 godzin w próżni. W dalszej kolejności powierzchnię oczyszcza się przez piaskowanie. Następnie nakłada się warstwę tlenkową 4 tlenków wzrastających termicznie poprzez wstępne utlenianie międzywarstwy aluminidkowej 2, przy czym do mieszaniny gazów plazmotwórczych wprowadza się tlen z natężeniem przepływu 4 dm<sup>3</sup>/min przy ciśnieniu 150 Pa. Gaz plazmotwórczy stanowi mieszanina helu i argonu, a wartość natężenia ich przepływu wynosi 95 dm<sup>3</sup>/min. Utlenianie prowadzi się w czasie 20 minut. Warstwę tlenkową 4 formuje się zwłaszcza z tlenku glinu. Kolejno, na tej warstwie tlenkowej 4, osadza się zewnętrzną warstwę ceramiczną 5 tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, którą formuje się poprzez fizyczne jej osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego typu 03CP. Jako gaz plazmotwórczy stosuje się mieszaninę helu i argonu, której wartość natężenia przepływu ustala się na 100 dm<sup>3</sup>/min przy zastosowaniu ciśnienia 100 Pa.

Sposób wytwarzania powłokowej bariery cieplnej na podłożu 1 ze stopów tytanu typu γ-TiAl według wynalazku, w szóstym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że na podłożu 1 ze stopów tytanu typu γ-TiAl osadza się metodą zawiesinową międzywarstwę aluminidkową 2 złożoną z fazy TiAl<sub>2</sub>, przy czym stosuje się zawiesinę proszku aluminium o uziarnieniu 5 μm oraz proszku krzemu o uziarnieniu 5 μm w roztworze nieorganicznym. Zawartość krzemu w tej zawiesinie wynosi 5% mas. w stosunku do frakcji stałej stanowiącej łączną ilość proszku aluminium i proszku krzemu. Zawiesinę na międzywarstwę aluminidkową 2 nakłada się przez malowanie natryskowe, po czym suszy się ją. Warstwę zawiesiny poddaje się wyżarzaniu w temperaturze 900°C w czasie 8 godzin w atmosferze argonu. W dalszej kolejności powierzchnię oczyszcza się przez szlifowanie. Następnie nakłada się warstwę tlenkową 4 tlenków wzrastających termicznie poprzez wstępne utlenianie międzywarstwy aluminidkowej 4, przy czym do mieszaniny gazów plazmotwórczych wprowadza się tlen z prędkością 4 dm<sup>3</sup>/min przy ciśnieniu 150 Pa. Gaz plazmotwórczy stanowi mieszanina helu i argonu, a wartość natężenia jego przepływu wynosi 95 dm<sup>3</sup>/min. Utlenianie prowadzi się w czasie 18 minut. Warstwę tlenkową 4 formuje się głównie z tlenku aluminium. Kolejno, na tej warstwie tlenkowej 4, osadza się zewnętrzną warstwę ceramiczną 5 tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, którą formuje się w poprzez fizyczne jej osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego typu 03CP. Jako gaz plazmotwórczy stosuje się mieszaninę helu i argonu, której wartość natężenia przepływu ustala się na 80 dm<sup>3</sup>/min, przy zastosowaniu ciśnienia 50 Pa.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Powłokowa bariera cieplna na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, **znamienna tym**, że na tym podłożu (1) osadzona jest między warstwa aluminidkową (2) złożona z fazy  $\text{TiAl}_2$  lub fazy  $\text{TiAl}_3$ , przy czym w osnowie  $\text{TiAl}_3$  zawiera ona wydzielone krzemki tytanu (3) ze zbioru  $\text{Ti}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{TiSi}$ ,  $\text{TiSi}_2$ , a na tej międzywarstwie aluminidkowej (2) jest warstwa tlenkowa (4) tlenków wzrastających termicznie, która zawiera zwłaszcza tlenek aluminium, a na tej warstwie tlenkowej (4) jest zewnętrzna warstwa ceramiczna (5), która zawiera tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru i która ma budowę kolumnową.
2. Sposób wytwarzania powłokowej bariery cieplnej na podłożu ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl, określonej w zastrz. 1, **znamienny tym**, że na podłożu (1) ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl osadza się, metodą gazową albo metodą zawiesinową, międzywarstwę aluminidkową (2) złożoną z fazy  $\text{TiAl}_2$  lub fazy  $\text{TiAl}_3$ , przy czym osadzanie metodą gazową prowadzi się w piecu w temperaturze od  $900^\circ\text{C}$  do  $1050^\circ\text{C}$  w czasie od 4 do 12 godzin, a jako źródło aluminium wykorzystuje się granule Al-Cr zawierające co najmniej 50% mas. Al, natomiast jako aktywator stosuje się fluorek glinu  $\text{AlF}_3$  w ilości od 0,05% mas. do 2% mas., zaś w metodzie zawiesinowej, na podłożu (1) ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl nakłada się międzywarstwę aluminidkową (2) z zawiesiny, którą stanowi zawiesina wodna proszku aluminium i proszku krzemu o zawartości krzemu od 5% mas. do 40% mas. frakcji stałej, przy czym proszek krzemu i proszek aluminium stosuje się o uziarnieniu co najwyżej  $10\ \mu\text{m}$ , zaś zawiesinę na podłożu (1) ze stopów tytanu typu  $\gamma$ -TiAl nakłada się przez zanurzenie tego podłoża (1) w tej zawieszynie albo nakłada się pędzlem albo nakłada się przez malowanie natryskowe, a następnie utworzoną międzywarstwę aluminidkową (2) suszy się i następnie poddaje się wyżarzaniu dyfuzyjnemu w temperaturze od  $900^\circ\text{C}$  do  $1050^\circ\text{C}$  w czasie od 2 do 8 godzin, po czym powierzchnię oczyszcza się przez szlifowanie albo przez piaskowanie, i kolejno na wytworzoną międzywarstwę aluminidkową nakłada się warstwę tlenkową (4) tlenków wzrastających termicznie zawierającą zwłaszcza tlenek aluminium, którą formuje się tak, że do strumienia plazmy wprowadza się tlen przy natężeniu przepływu  $4\ \text{dm}^3/\text{min}$  pod ciśnieniem od 150 Pa do 200 Pa, a następnie tym strumieniem plazmy, prowadzonym z natężeniem przepływu od  $95\ \text{dm}^3/\text{min}$  do  $120\ \text{dm}^3/\text{min}$ , zawierającym ponadto gazy obojętne nagrzewa się międzywarstwę aluminidkową (2) w warunkach obniżonego ciśnienia w czasie od 20 do 30 minut, po czym na warstwie tlenkowej (4) osadza się warstwę ceramiczną (5) tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru, którą formuje się w poprzez fizyczne jej osadzanie z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą palnika plazmowego, w którym stosuje się gaz plazmotwórczy zawierający hel i argon wprowadzany przy natężeniu przepływu od  $80\ \text{dm}^3/\text{min}$  do  $120\ \text{dm}^3/\text{min}$  pod ciśnieniem od 50 Pa do 200 Pa.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wytwarzanie międzywarstwy aluminidkowej (2) w piecu prowadzi się w atmosferze argonu.
4. Sposób według dowolnego z zastrz. od 2 do 3, **znamienny tym**, że wytwarzanie międzywarstwy aluminidkowej (2) w piecu prowadzi się w atmosferze wodoru.
5. Sposób według dowolnego z zastrz. od 2 do 4, **znamienny tym**, że wyżarzanie dyfuzyjne prowadzi się w atmosferze argonu.
6. Sposób według dowolnego z zastrz. od 2 do 4, **znamienny tym**, że wyżarzanie dyfuzyjne prowadzi się w próżni.
7. Sposób według dowolnego z zastrz. od 2 do 6, **znamienny tym**, że w procesie formowania warstwy tlenkowej (4) tlenków wzrastających termicznie w strumieniu plazmy jako gaz obojętny stosuje się argon.
8. Sposób według dowolnego z zastrz. od 2 do 7, **znamienny tym**, że w procesie formowania warstwy tlenkowej (4) tlenków wzrastających termicznie w strumieniu plazmy jako gaz obojętny stosuje się hel.

Wykaz oznaczeń rysunkowych

- 1 – podłoże
- 2 – międzywarstwa aluminidkowa
- 3 – krzemki tytanu
- 4 – warstwa tlenkowa
- 5 – warstwa ceramiczna

Rysunek

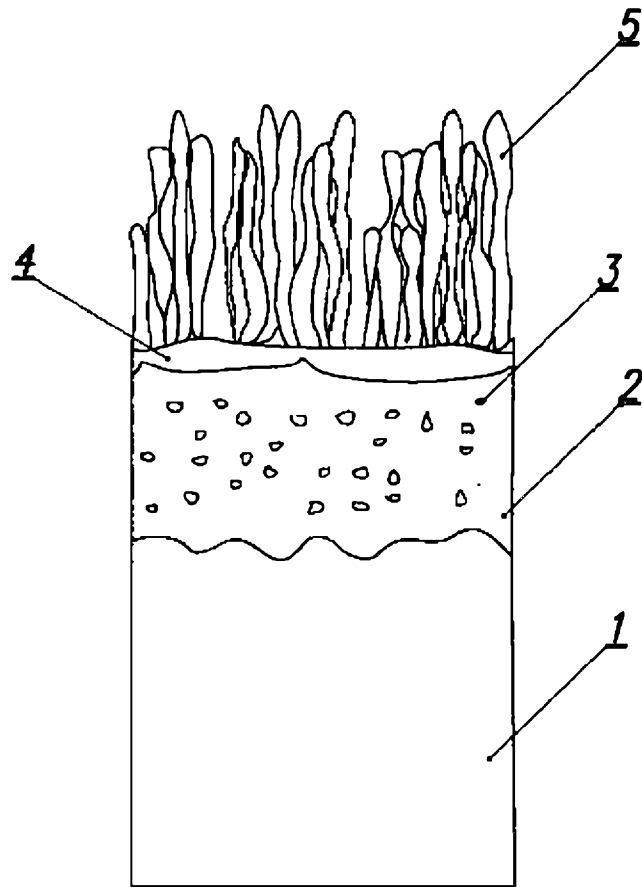


Fig. 1