



(19) **UA** (11) **61 920** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 23C 4/02, 4/10, 4/14,**
14/02, 14/08, 14/24

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99020956, 18.02.1999
(24) Дата начала действия патента: 15.12.2003
(30) Приоритет: 19.02.1998 US 09/026,240
(46) Дата публикации: 15.12.2003

(72) Изобретатель:
Борнстейн Норман С., US,
Заторски Реймонд Ф., US
(73) Патентовладелец:
Юнайтед Текнолоджиз Корпорейшн,
корпорация штата Делавер, US

(54) ДЕТАЛЬ ИЗ СУПЕРСПЛАВА И СПОСОБ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к машиностроению, а именно – к составу и способу изготовления термобарьерных покрытий на элементах аппаратов (в частности лопатках ГТД), которые используются при повышенных температурах, коррозии и эрозии. Деталь из суперсплава имеет слой оксида алюминия, сцепленный с ним колончатый слой из керамического материала, который образует термобарьерные покрытия на слое оксида алюминия. При этом на термобарьерное покрытие нанесен слой поверхностного покрытия. Способ изготовления детали из суперсплава включает формирование слоя оксида алюминия и нанесение колончатого слоя из керамического материала, который образует термобарьерное покрытие на слое оксида алюминия. Поверхность термобарьерного покрытия подготавливают к нанесению

поверхностного покрытия, обеспечивая заранее предусмотренную шершавость поверхности, удаления из поверхности обломков и посторонних примесей. Потом на термобарьерное покрытие наносят слой поверхностного покрытия так, чтобы покрыть колончатое керамическое покрытие и промежутки между сопредельными колончатыми зернами и сформировать непрерывное поверхностное покрытие на термобарьерном покрытии. Изобретение обеспечивает повышение срока службы деталей из суперсплава.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 12, 15.12.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

У А 6 1 9 2 0 C 2

У А 6 1 9 2 0 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **61 920** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 23C 4/02, 4/10, 4/14,**
14/02, 14/08, 14/24

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
 UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
 PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99020956, 18.02.1999
 (24) Effective date for property rights: 15.12.2003
 (30) Priority: 19.02.1998 US 09/026,240
 (46) Publication date: 15.12.2003

(72) Inventor:
 Bornstein Norman S., US,
 Zatorski Raymond F., US
 (73) Proprietor:
 United Technologies Corporation, Corporation
 of the State Delaware, US

(54) **A PIECE OF SUPER-ALLOY AND A METHOD FOR MAKING THEREOF**

(57) Abstract:

The invention relates to the mechanical engineering, particularly to the composition and a method for making thermo-barrier coatings on the elements of apparatuses (particularly those used in gas turbine engines) which are used at elevated temperatures, corrosion and erosion. The article of super-alloy has a layer of aluminum oxide, cordwood layer of ceramic material coupled therewith, and forming thermo-barrier coatings on the layer of aluminum oxide. At that a layer of surface coating is applied on the thermo-barrier coating. A method for producing the piece of super-alloy comprises forming the aluminum oxide layer and applying the cordwood layer of ceramic material forming a thermo-barrier coating on the aluminum oxide layer. The surface of

thermo-barrier coating is prepared for applying the surface coating, providing previously established roughness of surface, withdrawal of fragments and foreign admixtures from the surface. Thereafter, a layer of surface coating being applied on the thermo-barrier coating, so as to cover the cordwood ceramic coating and spaces between adjacent cordwood grains and form a continuous surface coating on the thermo-barrier coating. The invention provides for increasing the life time of articles from super-alloy.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 12, 15.12.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 6 1 9 2 0 C 2

U A 6 1 9 2 0 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **61 920** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **C 23C 4/02, 4/10, 4/14,**
14/02, 14/08, 14/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99020956, 18.02.1999

(24) Дата набуття чинності: 15.12.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 19.02.1998 US 09/026,240

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.12.2003

(72) Винахідник(и):
Борнстейн Норман С., US,
Заторські Реймонд Ф., US

(73) Власник(и):
Юнайтед Текнолоджиз Корпорейшн, корпорація штату Делавер, US

(54) ДЕТАЛЬ ІЗ СУПЕРСПЛАВУ ТА СПОСІБ ЇЇ ВИГОТОВЛЕННЯ

(57) Реферат:

Винахід відноситься до машинобудування, а саме – до складу і способу виготовлення термобар'єрних покриттів на елементах апаратів (зокрема лопатках ГТД), що використовуються при підвищених температурах, корозії та ерозії. Деталь із суперсплаву має шар оксиду алюмінію, зчеплений з ним колончастий шар із керамічного матеріалу, що утворює термобар'єрне покриття на шарі оксиду алюмінію. При цьому на термобар'єрне покриття нанесено шар поверхневого покриття. Спосіб виготовлення деталі із суперсплаву включає формування шару оксиду алюмінію і нанесення колончастого шару із

керамічного матеріалу, що утворює термобар'єрне покриття на шарі оксиду алюмінію. Поверхню термобар'єрного покриття підготовлюють до нанесення поверхневого покриття, забезпечуючи заздалегідь передбачену шорсткість поверхні, видалення з поверхні відламків та сторонніх домішок. Потім на термобар'єрне покриття наносять шар поверхневого покриття так, щоб покрити колончасте керамічне покриття і проміжки між суміжними колончастими зернами і сформувати безперервне поверхнєве покриття на термобар'єрному покритті. Винахід забезпечує підвищення терміну служби деталей з суперсплаву.

U A 6 1 9 2 0 C 2

U A 6 1 9 2 0 C 2

Опис винаходу

Група винаходів, що заявляється, відноситься, взагалі, до покриттів металевих виробів, зокрема, до термобар'єрних покриттів (ТБП) і до нанесення покриття на ТБП.

Найбільш близьким по сукупності ознак до деталі із суперсплаву, що заявляється як винахід, є вибрана як прототип деталь із суперсплаву з термобар'єрним покриттям (дивися опис винаходу до патенту США (US) №4,405,659, МПК С23С11/00, 1983), яка має основу із суперсплаву, шар оксиду алюмінію, зціплений з ним колончастий шар із керамічного матеріалу, що утворює термобар'єрне покриття на шарі оксиду алюмінію. На зовнішній поверхні деталі, що охолоджуються повітрям, такої як деталь турбіни, є термобар'єрне покриття (ТБП), таке як діоксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію. Тонкий рівномірний металевий зв'язувальний шар, наприклад, приблизно 0,025-0,25мм, нанесено на зовнішню поверхню металевої деталі, такої як турбінна лопать, що виготовлена із суперсплаву. Зв'язувальний шар може бути сплавом $MCrAlY$, міжметалевим алюмінідом або іншим придатним матеріалом. В сплаві $MCrAlY$ компонент "М" означає метал, що обирають з групи, яка складається із заліза, кобальту, нікелю та їх сумішей. Відносно тонший шар оксиду алюмінію, десь приблизно 0,25-2,5мкм, утворюють на зв'язувальному шарі шляхом окиснення. Альтернативно шар оксиду алюмінію можна утворювати безпосередньо на основі, не використовуючи зв'язувального покриття.

У деталі із суперсплаву, що заявляється, і прототипу співпадають наступні істотні ознаки: деталі мають основу із суперсплаву, шар оксиду алюмінію, зціплений з ним колончастий шар із керамічного матеріалу, що утворює термобар'єрне покриття на шарі оксиду алюмінію.

Найбільш близьким по сукупності ознак до способу виготовлення деталі-із суперсплаву, що заявляється як винахід, є вибраний як прототип спосіб виготовлення деталі із суперсплаву з термобар'єрним покриттям (дивися опис винаходу до патенту США (US) №4,405,659, МПК С23С11/00, 1983), що включає формування шару оксиду алюмінію і нанесення колончастого шару із керамічного матеріалу, що утворює термобар'єрне покриття на шарі оксиду алюмінію. На зовнішню поверхню деталі, що охолоджуються повітрям, такої як деталь турбіни, наносять термобар'єрне покриття (ТБП), таке як діоксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію. Спочатку на основу-зовнішню поверхню металевої деталі, такої як турбінна лопать, що виготовлена із суперсплаву, наносять тонкий рівномірний металевий зв'язувальний шар товщина якого складає, наприклад, приблизно 0,025-0,25мм. Зв'язувальний шар може бути сплавом $MCrAlY$, міжметалевим алюмінідом або іншим придатним матеріалом. В сплаві $MCrAlY$ компонент "М" означає метал, що обирають з групи, яка складається із заліза, кобальту, нікелю та їх сумішей. Відносно тонший шар оксиду алюмінію, десь приблизно 0,25-2,5мкм, утворюють на зв'язувальному шарі шляхом окиснення. Альтернативно шар оксиду алюмінію можна утворювати безпосередньо на основі, не використовуючи зв'язувального покриття. Термобар'єрне покриття, таке як діоксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію, наноситься потім на шар оксиду алюмінію шляхом конденсації з парової фази або іншого придатного процесу у формі окремих колончастих зерен, кожне з яких міцно зціплене з шаром оксиду алюмінію деталі, але не одне з одним.

У способі виготовлення деталі із суперсплаву, що заявляється, і прототипу співпадають наступні істотні ознаки: способи включають формування шару оксиду алюмінію і нанесення колончастого шару із керамічного матеріалу, що утворює термобар'єрне покриття на шарі оксиду алюмінію.

Аналіз технічних властивостей прототипу винаходу "Деталь із суперсплаву" та прототипу винаходу "Спосіб виготовлення деталі із суперсплаву", обумовлених їх ознаками, показує, що отриманню очікуваного нового технічного результату при використанні вище згаданих прототипів перешкоджають наступні однакові причини.

Долішній метал та керамічний ТБП звичайно мають різні коефіцієнти теплового розширення. Внаслідок цього, проміжки між колончастими зернами сприяють запобіганню руйнування ТБП під час теплового розширення долішнього металу. Протягом терміну служби деталей, покритих ТБП, і, зокрема, під час роботи в екстремальних температурних умовах, таких як, наприклад, у літака, у ТБП спостерігають зіпсування від розтріскування. Зіпсування ТБП пов'язано з великою величиною напружень, пов'язаних з неминучим розростанням та стовщуванням шару оксиду алюмінію, що, в свою чергу, залежить від кількості кисню, що мігрує до поверхні розподілу через керамічний матеріал або через проміжки, що утворені між колончастими зернами. Незважаючи на те, що це до кінця не є зрозумілим, але вважають, що відносно тонкий шар оксиду алюмінію є необхідним для ТБП і відповідає за зціплення ТБП, яке послідовно наноситься. Відомо, що шар оксиду алюмінію сприяє захисту долішнього зв'язувального покриття і основи проти окиснення і корозії і що ТБП сприяє зменшуванню корозії долішнього зв'язувального покриття (при наявності) і металу шляхом покривання зв'язувального покриття. У такому випадку він діє як буфер між зв'язувальним покриттям і домішками із навколишнього середовища. Відомо також, що шар оксиду алюмінію неодмінно розростається та стовщується протягом часу у присутності кисню і що відносно товстий шар оксиду алюмінію завдає розтріскування ТБП. Через те, що діоксид цирконію є відносно проникним до кисню, ТБП із діоксиду цирконію стабілізованого оксидом ітрію не бере головну участь у захисті проти окиснення шару оксиду алюмінію. Під час використання деталей з ТБП у літаках швидкість розростання шару оксиду алюмінію є відносно малою.

Відомо, що надто небажано запобігати корозії або окисненню лише шляхом нанесення керамічного ТБП таким чином, щоб цілком покрити зв'язувальне покриття, тим самим, наприклад, ліквідувавши проміжки між колончастими зернами. Таке виконання завдяки різниці між швидкістю теплового розширення металу та кераміки приведе до швидкого пошкодження ТБП в умовах роботи деталі при циклічному режимі нагрівання та охолодження. Також небажано спочатку створювати товстий шар оксиду алюмінію, який може завдати пошкодження ТБП, а саме, розтріскування, що обговорювалося раніше.

Ерозія також викликає пошкодження ТБП. Авіаційне паливо практично не містить сторонніх домішок, що утворюють частинки і збільшують ерозію ТБП. Корозія також може завдавати пошкоджень ТБП та долішньої деталі.

У промислового турбінному обладнанні, де турбінні деталі звичайно не мають ТБП згідно з економічних причин, а також тому, що промислові газові турбіни традиційно працювали в умовах більш низьких температур, деталі звичайно зазнають ерозії, внаслідок чого з'являються частинки та відламки корозійних матеріалів. До них належать насичені лугом солі, такі як лужні сульфати, які завжди зустрічаються у промислового навколишньому середовищі, а також продукти, такі як продукти згоряння палива з відносно високим рівнем сторонніх домішок. Насичені лугом солі врешті решт сконденсуються на поверхнях деталей і значно скоротять термін служби деталі. Розчинена сіль спричиняє корозію сплавів, розчиняючи оксидну плівку на поверхні. Таку корозію називають сульфідаційною корозією або гарячою корозією. Внаслідок цієї корозії також з'являються зазначені вище пошкодження у вигляді розтріскування. Протягом багатьох років пошкодження, що з'являються внаслідок корозії, досаджають промисловості, в якій використовують турбіни.

Одним із способів захисту деталей промислової турбіни від сульфідаційної корозії є створення оксиду хрому безпосередньо на металевій поверхні деталі, наприклад, шляхом створення хромового пакувального покриття або шляхом дифузії безпосередньо у основу. Проте, захист за допомогою оксиду хрому не відповідає умовам роботи обладнання при відносно високих температурах, таких як у турбінах літаків. Вище приблизно 900°C оксид хрому набуває нестабільності і реагує з киснем, тим самим утворюючи летку сполуку CrO_3 . У літаку турбінні деталі, які охолоджуються повітрям, звичайно працюють при температурі, що перевищує приблизно 1350°C. Отже, фахівці у даній області не будуть використовувати оксид хрому для захисту деталей турбіни літака.

Там, де на деталь, покрити ТБП, впливали лужні солі, спостерігали взаємодію лужних солей із керамічним матеріалом, внаслідок чого прискорювалось розростання шару оксиду алюмінію на поверхні розподілу, хоча така взаємодія ще не повністю зрозуміла.

Отже, деталі, оброблені ТБП, звичайно мають прийнятні терміни служби, проте подальше підвищення їхнього терміну служби є бажаним.

У основу винаходу поставлена задача створити таку деталь із суперсплаву, в якій удосконалення шляхом введення нового елемента дозволило б при використанні винаходу забезпечити досягнення технічного результату, що полягає в підвищенні терміну служби деталі.

У основу винаходу поставлена також задача створити такий спосіб виготовлення деталі із суперсплаву, в якому удосконалення шляхом введення нової дії дозволило б при використанні винаходу забезпечити досягнення технічного результату, що полягає в підвищенні терміну служби деталі.

Для вирішення зазначених задач заявляється група винаходів, пов'язаних єдиним винахідницьким задумом. В цю групу входять "Деталь із суперсплаву" та "Спосіб виготовлення деталі із суперсплаву".

Деталь із суперсплаву, що заявляється як винахід, який спрямований на розв'язання поставленої задачі, містить основу із суперсплаву, шар оксиду алюмінію, зціплений з ним колончастий шар із керамічного матеріалу, що утворює термобар'єрне покриття на шарі оксиду алюмінію. Від прототипу винахід, який заявляється, відрізняється тим, що на термобар'єрне покриття нанесено шар поверхневого покриття.

У деяких конкретних формах виконання деталей із суперсплаву, що заявляється, характеризується наступними відмінними ознаками. Шар поверхневого покриття має товщину приблизно 0,05-0,5мм. Шар поверхневого покриття має товщину приблизно 0,05-0,1мм. Шар поверхневого покриття складається з оксиду хрому та оксиду алюмінію. Шар поверхневого покриття містить приблизно 55-93мас. % оксиду хрому та, відповідно, 45-7мас. % оксиду алюмінію. Шар поверхневого покриття містить оксид хрому, і склад шару поверхневого покриття змінюється по товщині поверхневого покриття таким чином, що поверхнєве покриття містить більше оксиду хрому біля зовнішньої поверхні поверхневого покриття, ніж біля термобар'єрного покриття. Шар поверхневого покриття є або містить матеріал, стійкий до корозії. Шар поверхневого покриття містить матеріал, який затримує кисень і запобігає міграції кисню до термобар'єрного покриття та до шару оксиду алюмінію. Поверхнєве покриття містить матеріал, стійкий до ерозії. Шар оксиду алюмінію забезпечено на зв'язувальному покритті, яке нанесено на основу.

При використанні винаходу очікується досягнення технічного результату, що полягає в підвищенні терміну служби деталі із суперсплаву.

Між сукупністю істотних ознак винаходу і технічним результатом, що досягається, є наступний причинно-наслідковий зв'язок: поверхнєве покриття запобігає міграції кисню до термобар'єрного покриття та до долішнього шару оксиду алюмінію. Це призводить до того, що шар оксиду алюмінію менш розростається та менш стовщується протягом часу, а це, в свою чергу, подовжує термін служби деталі.

Отже, поверхнєве покриття запобігає міграції кисню до долішнього шару оксиду алюмінію. Коли поверхнєве покриття складається із оксиду алюмінію та оксиду хрому, міграція знижується у декілька разів, а це призводить до того, що шар оксиду алюмінію менш розростається та стовщується протягом часу, тим самим відповідно подовжуючи термін служби деталі. Поверхнєве покриття є стійким до корозії, зокрема там, де поверхнєве покриття містить оксид хрому. Поверхнєве покриття підсилює стійкість деталі до ерозії. Через те, що поверхнєве покриття складається із оксиду алюмінію та оксиду хрому, стійкість до ерозії підвищується в декілька разів. Отже, поверхнєве покриття подовжує термін служби деталі.

Спосіб виготовлення деталі із суперсплаву, що заявляється як винахід, який спрямований на розв'язання поставленої задачі, включає формування шару оксиду алюмінію і нанесення колончастого шару із керамічного матеріалу, що утворює на шарі оксиду алюмінію термобар'єрне покриття, яке має відносно маленькі проміжки між суміжними колончастими зернами. Від прототипу винахід, який заявляється, відрізняється тим, що поверхню

термобар'єрного покриття підготовляють до нанесення поверхневого покриття, забезпечуючи заздалегідь передбачену шорсткість поверхні і видалення з поверхні відламків та сторонніх домішок, потім на термобар'єрне покриття наносять шар поверхневого покриття так, щоб покрити колончасте керамічне покриття і проміжки між суміжними колончастими зернами і сформувати безперервне поверхнєве покриття на термобар'єрному покритті

Переважно, щоб на поверхню термобар'єрного покриття шар матеріалу наносився у формі частинок, наприклад, шляхом плазмового напилювання таким чином, щоб покрити колончасте керамічне покриття і проміжки, так щоб утворити резистентне до корозії та кисню безперервне поверхнєве покриття на термобар'єрному покритті.

У деяких конкретних формах виконання способів виготовлення деталі із суперсплаву, що заявляється, характеризується наступними відмінними ознаками. Передбачена шорсткість поверхні термобар'єрного покриття становить приблизно 2,0-3,2мкм. Етап підготовки поверхні термобар'єрного покриття включає вимірювання шорсткості поверхні, визначення різниці між заздалегідь передбаченою шорсткістю та вимірюваною шорсткістю, полірування або надання шорсткості поверхні відповідно різниці до тих пір, поки шорсткість не буде такою ж, як і заздалегідь передбачена шорсткість. Поверхнєве покриття містить оксид хрому та оксид алюмінію. Поверхнєве покриття містить оксид хрому, і склад матеріалу поверхневого покриття змінюють під час етапу його нанесення таким чином, що поверхнєве покриття містить більше оксиду хрому біля зовнішньої поверхні поверхневого покриття, ніж біля термобар'єрного покриття. Етап нанесення поверхневого покриття здійснюють з використанням процесу, який обирають із групи, до якої належать плазмове напилювання, напилювання шляхом конденсації з отриманої за допомогою електронного променю парової фази та електродугове перенесення. Етап нанесення поверхневого покриття здійснюють до тих пір, поки поверхнєве покриття не буде мати товщину приблизно 0,05-0,25мм.

При використанні винаходу очікується досягнення технічного результату, що полягає в підвищенні терміну служби деталі із суперсплаву.

Між сукупністю істотних ознак винаходу "Спосіб виготовлення деталі із суперсплаву" і технічним результатом, що досягається, є наступний причинно-наслідковий зв'язок: поверхнєве покриття запобігає міграції кисню до термобар'єрного покриття та до долішнього шару оксиду алюмінію. Це призводить до того, що шар оксиду алюмінію менш розростається та менш стовщується протягом часу, а це, в свою чергу, подовжує термін служби деталі.

Отже, поверхнєве покриття запобігає міграції кисню до долішнього шару оксиду алюмінію. Коли поверхнєве покриття складається із оксиду алюмінію та оксиду хрому, міграція знижується у декілька разів, а це призводить до того, що шар оксиду алюмінію менш розростається та стовщується протягом часу, тим самим відповідно подовжуючи термін служби деталі. Поверхнєве покриття є стійким до корозії, зокрема там, де поверхнєве покриття містить оксид хрому. Поверхнєве покриття підсилює стійкість деталі до ерозії. Через те, що поверхнєве покриття складається із оксиду алюмінію та оксиду хрому, стійкість до ерозії підвищується в декілька разів. Отже, нанесення поверхневого покриття подовжує термін служби деталі.

Нам невідомо, щоб хтось наносив поверхнєве покриття на ТБП для того, щоб запобігти корозії або окисненню долішнього шару оксиду алюмінію.

Суть винаходу пояснюється графічними матеріалами, на яких зображено:

на фіг.1 показано поперечний перетин деталі, що має ТБП і поверхнєве покриття згідно з цим винаходом; на фіг.2 зображено мікрофотографію деталі з фіг.1, що ілюструє більш докладно ТБП та поверхнєве покриття.

На графічних матеріалах проставлені такі позначення:

- 1-деталь;
- 2-основа;
- 3-шар оксиду алюмінію;
- 4-термобар'єрне покриття;
- 5-поверхнєве покриття;
- 6-зв'язувальне покриття.

В конкретному прикладі здійснення винаходу (фіг.1) показана частина турбінної деталі 1 із суперсплаву, яка має основу 2 із суперсплаву, на якій сформовано шар оксиду алюмінію 3. З шаром оксиду алюмінію 3 зціплений колончастий шар із керамічного матеріалу, що утворює термобар'єрне покриття (ТБП) 4 на шарі оксиду алюмінію 3. На термобар'єрне покриття 4 нанесено шар поверхневого покриття 5. В даному конкретному прикладі шар оксиду алюмінію 3 сформовано на зв'язувальному покритті 6, яке нанесено на основу 2. В експериментах, що були здійснені у зв'язку з цим винаходом, ТБП утворювали із керамічного матеріалу, такого як стабілізований оксидом ітрію діоксид цирконію (YSZ), але цей винахід може рівним чином використовувати ТБП, які складаються з інших матеріалів. Деталь 1 із суперсплаву покрита шаром зв'язувального покриття 6 із, наприклад, $M\text{CrAlY}$, міжметалевого алюмініду або іншого придатного матеріалу. В сплаві $M\text{CrAlY}$ компонент "M" означає метал, що обирають з групи, яка складається із заліза, кобальту, нікелю та їх сумішей. Переважно, проте не обов'язково, щоб товщина шару становила близько 0,05-0,25мм і була рівномірною. Шар зв'язувального покриття 6 також можна обробити, наприклад, дробоструминною обробкою та/або нагріванням для того, щоб ущільнити будь-які порожнечі та удосконалити структуру покриття. Взагалі, шар оксиду алюмінію 3 формують потім на зв'язувальному покритті 6. Альтернативно шар оксиду алюмінію можна сформувати після нанесення ТБП або безпосередньо на основі, не використовуючи зв'язувального покриття. ТБП 4, наприклад, із керамічного матеріалу, такого як стабілізований оксидом ітрію діоксид цирконію (YSZ), потім наносять на зв'язувальне

покриття 6, наприклад, шляхом конденсації з отриманої за допомогою електронного променю парової фази (КЕППФ). Як зазначалося вище, керамічні ТБП та долішній метал мають різні коефіцієнти теплового розширення; отже, протягом часу ТБП буде розтріскуватися. Якщо ТБП не має поверхневого покриття, тріщини сприяють міграції кисню та речовин, які призводять до корозії, що завдає пошкоджень ТБП. Тому цей винахід буде корисний і для ТБП, які складаються із матеріалів інших, ніж YSZ, а також наносяться способами, відмінними від КЕППФ.

Цей винахід передбачає нанесення поверхневого покриття 5 на ТБП 4. Переважно, але не обов'язково, щоб поверхневе покриття було твердим розчином оксиду хрому та оксиду алюмінію. Поверхневе покриття повинно бути достатньо товстим, щоб покрити ТБП і функціонувати згідно з вимогами, але не настільки товстим, щоб розтріскуватися під час роботи у тепловому режимі. Крім того, вага занадто товстого поверхневого покриття, особливо при помноженні на кількість лопаток турбіни, значно підвищує масу, що обертається, і, отже, бажано наносити поверхневе покриття 5 якраз такої товщини, щоб воно функціонувало згідно з вимогами. Для поверхневого покриття із оксиду алюмінію та оксиду хрому, ми вважаємо, що товщина поверхневого покриття 5 повинна становити приблизно 0,05-0,25мм, і більш переважно, приблизно 0,05-0,12мм. Вважається, що більш товсте поверхневе покриття буде функціонувати згідно з вимогами, але більш товсті поверхневі покриття можуть мати тенденцію до розтріскування під час роботи деталі при циклічному режимі нагрівання та охолодження.

Під час роботи деталі 1 із суперсплаву, що має термобар'єрне покриття, при циклічному режимі нагрівання та охолодження поверхневе покриття 5 із оксидів хрому та алюмінію на ТБП 4 не тільки забезпечує стійкість до сульфідацийної корозії та інших видів корозії, але, несподівано, також перешкоджає кисню досягти поверхні розподілу ТБП 4 і долішнього шару із оксиду алюмінію 3. Це призводить до того, що шар оксиду алюмінію менш розростається та стовщується протягом часу. Отже, поверхневе покриття 5 забезпечує стійкість до корозії та до окиснення, внаслідок чого значно подовжується термін служби деталі із суперсплаву.

Спосіб виготовлення вище згаданої деталі 1 із суперсплаву включає формування на основі 2 шару оксиду алюмінію 3 і нанесення колончастого шару із керамічного матеріалу, що утворює термобар'єрне покриття (ТБП) 4 на шарі оксиду алюмінію. Після цього поверхню термобар'єрного покриття 4 підготовляють до нанесення поверхневого покриття 5, забезпечуючи заздалегідь передбачену шорсткість поверхні і видалення з поверхні відламків та сторонніх домішок, щоб гарантувати якісне зв'язування поверхневого покриття з ТБП. Потім на термобар'єрне покриття 4 будь-яким придатним способом, наприклад, таким як електродугове плазмове напилювання, наносять шар поверхневого покриття 5 так, щоб покрити колончасте керамічне покриття і проміжки між суміжними колончастими зернами і сформувати безперервне поверхневе покриття 5 на ТБП 4.

Спочатку важливо, щоб поверхня ТБП 4 була чистою, наприклад, вільною від відламків та мастил, які осіли під час обробки деталі. Добре відомо, що очистити поверхню металевої деталі можна очищувальним розчином або шляхом "самоочищення" деталі завдяки нагріванню до певної температури перед нанесенням покриття. Проте, загалом не є відомим те, що поверхня керамічного матеріалу, такого як ТБП із стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію, не може самоочищуватися, отже, її необхідно очистити перед нанесенням іншого матеріалу на кераміку. Очищувальний розчин, такий як спирт або ацетон, наносять на поверхню ТБП. Потім очищувальний розчин видаляють, переважно, але не обов'язково, шляхом достатнього нагрівання деталі у печі, щоб висушити поверхню, на яку буде нанесено поверхневе покриття. Якщо використовуються спирт або ацетон і якщо температура, до якої нагрівають деталь, не є критичною щодо винаходу, деталь слід нагрівати до, принаймні, приблизно 65°C.

Коли поверхня ТБП 4 є чистою, перевіряють її шорсткість. Як обговорюється нижче та відносно поверхневого покриття, що складається із оксиду алюмінію та оксиду хрому, яке наносять електродуговим плазмовим напилюванням, виявили, що виникає деякий хімічний зв'язок, але первісним зв'язувальним механізмом є механічне зв'язування. Якщо поверхня є надто гладкою або надто шорсткою, або надто хвилястою, матеріал поверхневого покриття може не зв'язатися з поверхнею під час електродугового плазмового напилювання. Отже, відповідна шорсткість поверхні забезпечує задовільне зв'язування поверхневого покриття 5 з ТБП 4.

Шорсткість поверхні ТБП 4 вимірюють для того, щоб визначити дійсну шорсткість, наприклад, з використанням профілометра, з ходом, принаймні, 2,5мм, із згладжуванням хвилястості приблизно 0,76мм. Існує також безліч інших способів вимірювання. Прийнятна середня шорсткість становить приблизно 2-3,2мкм і переважно приблизно до 2,5мкм. Якщо виміряна шорсткість є меншою, ніж прийнятна шорсткість, на більш, ніж задану величину, то поверхня є надто гладкою, і поверхневе покриття може недостатньо зціпитися із ТБП. Поверхні необхідно надати прийнятної середньої шорсткості. Якщо виміряна шорсткість перевищує прийнятну шорсткість, тоді поверхню треба відполірувати до прийнятної середньої шорсткості.

Обдування абразивним порошком є одним із задовільних способів для обробки поверхні ТБП; існують також й інші способи обробки. В одному випадку поверхню полірували шляхом обдування абразивним порошком із оксиду алюмінію 0,22мм під тиском 172кПа з використанням струминного апарата усмоктувального типу. Насадка відстояла від поверхні приблизно на 100мм; обдування абразивним порошком здійснювали протягом 1-2 хвилин. Діапазон розміру порошку становить приблизно від 0,15мм до 0,25мм, переважний розмір 0,22мм. Прийнятні результати можна отримати, навіть, з більшим діапазоном розмірів та з порошками із інших матеріалів. Для полірування або надання шорсткості поверхні під час обдування абразивним порошком використовували різноманітні матеріали та параметри обробки.

Після того, як підготували поверхню із ТБП 4, наносять поверхневе покриття 5. Незважаючи на те, що описане нижче нанесення поверхневого покриття здійснюється шляхом плазмового напилювання, з тим же результатом можна застосувати інші способи, такі як електродугове перенесення або напилювання шляхом конденсації з отриманої за допомогою електронного променю парової фази.

Підготовлену поверхню ТБП 4 слід спочатку підігріти. Тести на пенетрацію з використанням барвників

вказують на значне розтріскування поверхневого покриття у деталях, які не зазнали підігріву. Всю поверхню, на яку повинно бути нанесено поверхнєве покриття, підігрівають до приблизно 500°C, важливо уникнути місцевого нагрівання. Вибір способу підігріву деталі залежить від розміру та геометричної форми деталі. Якщо підігрів з використанням нагрівального пальника або плазмової пушки є прийнятним для невеликих деталей, наприклад, менших, ніж приблизно 100мм, то крупніші деталі можна підігріти з використанням зовнішніх пальників для того, щоб уникнути місцевого нагрівання.

Після того, як поверхню ТБП 4 відповідно підігріли, наносять поверхнєве покриття. Незважаючи на те, що наступний опис стосується нанесення твердого розчину оксиду хрому та оксиду алюмінію, можливим є використання й інших матеріалів з досягненням подібних або таких же самих результатів. Оксид хрому та оксид алюмінію є взаєморозчинними. Вважають, що взаєморозчинність є важливою характеристикою складників поверхневого покриття. Крім того, теплове розширення оксиду хрому є подібним до теплового розширення долішнього ТБП із діоксиду цирконію, що зменшує можливість розтріскування під час роботи при циклічному режимі нагрівання та охолодження.

Як відзначалося вище, перевага віддається поверхневому покриттю із твердого розчину оксиду хрому та оксиду алюмінію. Матеріал постачають до плазмового розпилювача у вигляді порошку. Як і склад розчину, велике значення має розмір частинок твердого розчину. Середній розмір частинок повинен дорівнювати приблизно 15-45мкм, і переважно приблизно 25мкм. При максимальному середньому розмірі частинок вони повинні мати розмір приблизно 20-100мкм, а при мінімальному середньому розмірі частинки повинні мати розмір 5-25мкм. При переважному середньому розмірі частинок вони повинні мати розмір приблизно 15-45мкм. Якщо середній розмір частинок становить менш-ніж 15мкм, отримане поверхнєве покриття демонструє надмірне ущільнювання і розтріскування протягом наступної роботи деталі при циклічному режимі нагрівання та охолодження. Якщо середній розмір частинок становить більш ніж 45мкм, покриття характеризується надмірною пористістю і шорсткістю. Розмір частинок визначили з використанням лазерного аналізатора розміру частинок.

Стосовно складу, порошок складається із приблизно від 55 до 93мас. % оксиду хрому та, відповідно, від 45 до 7мас. % оксиду алюмінію. Переважним складом є приблизно 70мас. % оксиду хрому та 30мас. % оксиду алюмінію. Перевага надається попередньому діапазону, а склад поза межами цього діапазону створить порошки, які формують функціональні поверхнєві покриття.

Оксид хрому та оксид алюмінію переважно змішують шляхом сплавлення та здрібнення для того, щоб забезпечити ретельне змішування, але інші способи змішування будуть забезпечувати прийнятні результати. Проте, механічні суміші або агломерації порошку не є достатньо ретельними для оксиду хрому та оксиду алюмінію. Наслідком таких сумішей є поверхнєве покриття з острівками оксиду алюмінію або оксиду хрому, які мають коефіцієнти теплового розширення, які відрізняються від коефіцієнту теплового розширення більшої частини покриття, що сприяє появі розтріскування або розколювання та ранньому пошкодженню під час роботи при циклічному режимі нагрівання та охолодження.

Приклад 1.

Із порошку, який має переважний середній розмір частинок, наносили поверхнєве покриття 5 шляхом електродугового плазмового напилювання з використанням розпилювальної пушки моделі 9MB Metro з повітряними соплами, насадкою GH і отвором для порошку №2. Розпилювання здійснювали на відстані приблизно 63-75мм від насадки до деталі 1 і згідно з наступними параметрами. Первісним газом був аргон, який подавали при приблизно 690кПа та із витратою 37,8л/хв. Вторинним газом був також аргон, який подавали при 516кПа та із витратою 7,1 л/хв. Електроенергія подавалася при 550А і 65-70В; електричну напругу регулювали змінюванням струму вторинного газу на +/-2,4л/хв.

Порошок подавали до пушки з використанням фідери Sultzer Twin 10C, Metco 3MP або Metco 4MP. У якості газу-носія використовували аргон. Газ-носії подавали із витратою 2,6 л/хв, а порошок подавали із витратою 1x10⁻³кг/с). Повітряні сопла були встановлені паралельно і працювали при 276кПа. Можна також застосовувати Metco 7MP або 3MP при роботі за вище зазначеними параметрами.

Приклад 2.

Із порошку, який має мінімальний середній розмір частинок, наносили поверхнєве покриття 5 шляхом електродугового плазмового напилювання з використанням розпилювальної пушки моделі 9MB Metro з повітряними соплами, насадкою GP або 733 і отвором для порошку №2. Розпилювання здійснювали на відстані приблизно 75-89мм від насадки до деталі 1 і згідно з наступними параметрами. Первісним газом був аргон, який подавали при приблизно 690кПа та із витратою 59л/хв. Вторинним газом був також аргон, який подавали при 345кПа та із витратою 7,1л/хв. Електроенергія подавалася при 500А і 65-70В; електричну напругу регулювали змінюванням струму вторинного газу на +/-2,4л/хв.

Порошок подавали до пушки з використанням фідери Sultzer Twin 10C, Metco 3MP або Metco 4MP. У якості газу-носія використовували аргон. Газ-носії подавали із витратою 3,8л/хв для того, щоб подавати порошок із витратою 0,75x10⁻³кг/с. Повітряні сопла були встановлені паралельно і працювали при 414кПа. Можна також застосовувати Metco 7MP або 3MP при роботі за вище зазначеними параметрами.

Приклад 3

Із порошку, який має максимальний середній розмір частинок, наносили поверхнєве покриття 5 шляхом електродугового плазмового напилювання з використанням розпилювальної пушки моделі 9MB Metro без повітряних сопел, але із насадкою GH і отвором для порошку №2. Розпилювання здійснювали на відстані приблизно 63-75мм від насадки до деталі 1 і згідно з наступними параметрами. Первісним газом був аргон, який подавали при приблизно 690кПа та із витратою 37,8л/хв. Вторинним газом був також аргон, який подавали при 516кПа та із витратою 7,1 л/хв. Електроенергія подавалася при 550А і 70-75В; електричну напругу регулювали

змінюванням струму вторинного газу на +/-2,4л/хв.

Порошок подавали до пушки з використанням фідери Sultzer Twin 10C, Metco 3MP або Metco 4MP. У якості газу-носія використовували аргон. Газ-носіє подавали із витратою 2,6л/хв, а порошок подавали із витратою 1×10^{-3} кг/с.

Як відзначалося вище, тести із поверхневими покриттями, що складаються із оксиду алюмінію та оксиду хрому і які наносяться плазмовим напилюванням, вказують на те, що первісний зв'язувальний механізм-це механічне зв'язування. Цей факт підтверджує той висновок, що підготовка поверхні ТБП 4 є необхідною для отримання задовільного поверхневого покриття 5, зокрема, задовільної шорсткості поверхні.

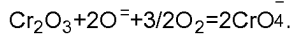
Згідно з фіг.2, поверхнєве покриття 5 покриває ТБП 4, але не розповсюджується далі у проміжки між окремими колончастими зернами. Таким чином, поверхнєве покриття 5 спроможне ефективно зв'язуватися із ТБП 4 та розширюватися разом із ним, не закріплюючи зерна ТБП у взаємно фіксованому положенні одне з одним, внаслідок чого могли б з'явитися пошкодження під час роботи деталі при циклічному режимі нагрівання та охолодження. Крім того, навіть якщо частина поверхневого покриття зазнає розтріскування, значна частина усього ТБП зберігає поверхнєве покриття, тим самим обмежуючи прохід кисню до стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію (YSZ) у декілька разів на відміну від ТБП, які не мають поверхневого покриття.

В одному експерименті зразки кераміки протестували на корозію. Зразки містили твердий розчин а) чистого оксиду алюмінію в одному наборі зразків, б) 60мас % оксиду алюмінію та 40мас % оксиду хрому у іншому наборі зразків, та в) 40мас % оксиду алюмінію та 60мас % оксиду хрому у додатковому наборі зразків. Потім на зразки нанесли сплавлені лужні сульфати і утримували їх протягом 50 годин при 1000°C.

Як зазначалося вище, сплавлені солі викликають корозію сплавів шляхом розчинення поверхневої оксидної окалини. У випадку з оксидом алюмінію відбувається реакція $O^{\cdot-} + Al_2O_3 = 2AlO_2^{\cdot-}$.

У випадку з оксидом ітрію відбувається реакція $O^{\cdot-} + Y_2O_3 = 2YO_2^{\cdot-}$.

Присутність оксиду хрому зменшує корозійну дію сплавлених солей згідно з наступною реакцією:



Із попереднього рівняння виходить, що оксид хрому видаляє іони кисню. Крім того, оксид хрому також утворює азеотроп із сульфатами. Азеотроп є більш летким, ніж його складові речовини. Отже, він сприяє більш швидкому випаровуванню солі, яка причиняє корозію.

Сплавлена лужна сіль також призводить до корозії ТБП. У випадку, коли ТБП містить стабілізований оксидом ітрію діоксид цирконію (YSZ), одним із продуктів реакції є $NaYO_2$. Отже, декілька зразків покрили сплавленою лужною сіллю і помістили окремо у посудини із дистильованою водою для того, щоб визначити природу іонів. Зразки покрилися іонами натрію, ітрію та сульфату, виробленими чистим оксидом алюмінію, вказуючи на те, що корозія відбувається.

Зразки, які були покриті твердим розчином оксиду хрому та оксиду алюмінію, виробляли іони натрію, хрому та сульфату. Розчин набув жовтого кольору, підтверджуючи присутність іонів хромату. Відсутність розчинного оксиду ітрію вказує на те, що корозія не відбулася. Крім того, визначили, що майже вся сіль, яку нанесли, випарилася з поверхні ТБП.

Як зазначалося вище, ерозія також знищує цілісність ТБП. Виявили, що поверхнєве покриття ТБП підвищує стійкість деталі до ерозії у декілька разів та, окрім того, що воно значно підвищує стійкість деталі до корозії. Більше того, визначили, що внаслідок застосування поверхневого покриття із оксиду хрому та оксиду алюмінію утворюється темніший шар покриття, ніж у ТБП із стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію (YSZ). Тим самим це покриття підвищує теплове випромінювання з покриття, як з цілковито чорного тіла, і далі знижує температуру долішньої деталі.

Хоча цей винахід демонструвався і описувався докладно, різноманітні варіації, які не відступатимуть від об'єму формули цього винаходу, можуть бути зроблені. Наприклад, може стати необхідними змінити склад покриття через товщину покриття, так щоб покрити чистим оксидом хрому (або, принаймні, підвищеними рівнями оксиду хрому) поверхню поверхневого покриття. Отже, слід розуміти, що винахід описано шляхом ілюстрації, а не обмеження.

Із опису, який представлено вище, зрозуміло, що у своїх переважних варіантах здійснення, принаймні, цей винахід пропонує поверхнєве покриття для деталі, що має ТБП, яке запобігає міграції кисню до зв'язувального покриття, і тим самим запобігає розростанню шару оксиду алюмінію та збільшує термін служби деталі; а також стійке до корозії покриття для деталі, що має ТБП.

Таке нанесення поверхневого покриття на ТБП збільшує цілісність ТБП і, відповідно, термін служби долішньої деталі.

Формула винаходу

1. Деталь із суперсплаву, яка містить основу із суперсплаву, шар оксиду алюмінію, зчеплений з ним колончастий шар із керамічного матеріалу, що утворює термобар'єрне покриття на шарі оксиду алюмінію, яка відрізняється тим, що на термобар'єрне покриття нанесено шар поверхневого покриття.

2. Деталь за п. 1, яка відрізняється тим, що шар поверхневого покриття має товщину приблизно 0,05-0,5 мм.

3. Деталь за п. 2, яка відрізняється тим, що шар поверхневого покриття має товщину приблизно 0,05-0,1 мм.

4. Деталь за будь-яким з пп. 1-3, яка відрізняється тим, що шар поверхневого покриття складається з оксиду хрому та оксиду алюмінію.

5. Деталь за п. 4, яка відрізняється тим, що шар поверхневого покриття містить приблизно 55 - 93 мас. % оксиду хрому та, відповідно, 45-7 мас. % оксиду алюмінію.

6. Деталь за будь-яким з пп. 1-5, яка відрізняється тим, що шар поверхневого покриття містить оксид хрому, і склад шару поверхневого покриття змінюється по товщині поверхневого покриття таким чином, що поверхнєве покриття містить більше оксиду хрому біля зовнішньої поверхні поверхневого покриття, ніж біля термобар'єрного покриття.

7. Деталь за будь-яким з пп. 1-6, яка відрізняється тим, що шар поверхневого покриття є або містить матеріал, стійкий до корозії.

8. Деталь за будь-яким з пп. 1-7, яка відрізняється тим, що шар поверхневого покриття містить матеріал, який затримує кисень і запобігає міграції кисню до термобар'єрного покриття та до шару оксиду алюмінію.

9. Деталь за будь-яким з пп. 1-8, яка відрізняється тим, що поверхнєве покриття складається з матеріалу, стійкого до ерозії.

10. Деталь за будь-яким з пп. 1-9, яка відрізняється тим, що шар оксиду алюмінію забезпечено на зв'язувальному покритті, яке нанесено на основу.

11. Спосіб виготовлення деталі із суперсплаву, який включає формування шару оксиду алюмінію і нанесення колончастого шару із керамічного матеріалу, що утворює на шарі оксиду алюмінію термобар'єрне покриття, яке має проміжки між суміжними колончастими зернами, який відрізняється тим, що поверхню термобар'єрного покриття підготовлюють до нанесення поверхневого покриття, забезпечуючи заздалегідь передбачену шорсткість поверхні і видалення з поверхні відламків та сторонніх домішок, потім на термобар'єрне покриття наносять шар поверхневого покриття так, щоб покрити колончасте керамічне покриття і проміжки між суміжними колончастими зернами і сформувати безперервне поверхнєве покриття на термобар'єрному покритті.

12. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що передбачена шорсткість поверхні термобар'єрного покриття становить приблизно 2,0-3,2 мкм.

13. Спосіб за п. 11 або п. 12, який відрізняється тим, що етап підготовки поверхні термобар'єрного покриття включає вимірювання шорсткості поверхні, визначення різниці між заздалегідь передбаченою шорсткістю та виміряною шорсткістю, полірування або надання шорсткості поверхні відповідно до різниці доти, поки шорсткість не буде такою ж, як і заздалегідь передбачена шорсткість.

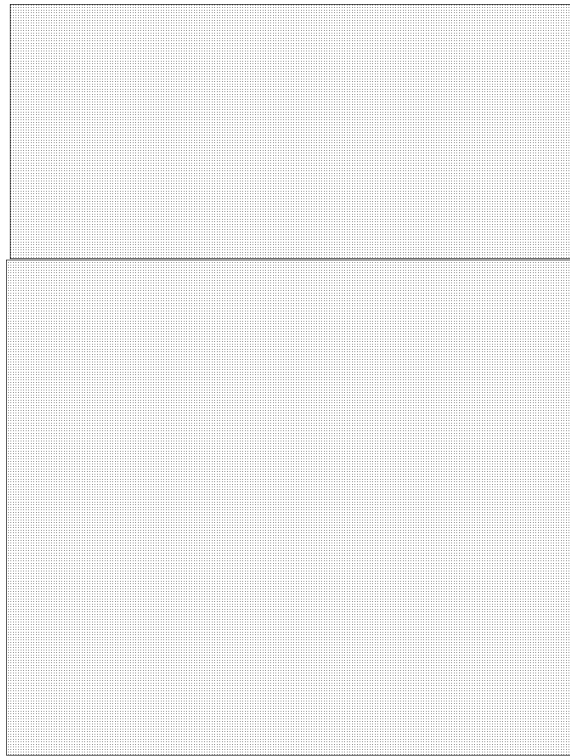
14. Спосіб за будь-яким з пп. 11 - 13, який відрізняється тим, що поверхнєве покриття утворюють з оксиду хрому та оксиду алюмінію.

15. Спосіб за будь-яким з пп. 11-14, який відрізняється тим, що поверхнєве покриття містить оксид хрому, і склад матеріалу поверхневого покриття змінюють під час етапу його нанесення таким чином, що поверхнєве покриття містить більше оксиду хрому біля зовнішньої поверхні поверхневого покриття, ніж біля термобар'єрного покриття.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 11-15, який відрізняється тим, що етап нанесення поверхневого покриття здійснюють з використанням процесу, який вибирають із групи, до якої належать плазмове напилювання, напилювання шляхом конденсації з отриманої за допомогою електронного променя парової фази та електродугове перенесення.

17. Спосіб за будь-яким з пп. 11 - 16, який відрізняється тим, що етап нанесення поверхневого покриття здійснюють доти, поки поверхнєве покриття не буде мати товщину приблизно 0,05 - 0,25 мм.

U A 6 1 9 2 0 C 2



Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 12, 15.12.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

U A 6 1 9 2 0 C 2