



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

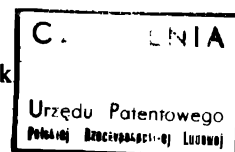
Int. Cl.³ C23C 7/00

Zgłoszono: 09.09.76 (P. 192 290)

Pierwszeństwo: 11.09.75 Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1983



Twórcy wynalazku: George William Goward, Delton Andrews Grey,
Richard Carroll Krutenat

Uprawniony z patentu: United Technologies Corporation,
Hartford (Stany Zjednoczone Ameryki)

**Sposób wytwarzania bariery termicznej w postaci
metalowo-ceramicznej warstwy, na podłożu z nadstopu
na bazie niklu lub kobaltu**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bariery termicznej w postaci metalowo-ceramicznej warstwy, na podłożu z nadstopu na bazie niklu lub kobaltu.

Plazmowo natryskiwane metalowo-ceramiczne warstwy, z zastosowaniem stabilizowanego dwutlenku cyrkonu, tworzące termiczną barierę ochronną są znane jako stopy $M\text{CrAlY}$, w których M oznacza żelazo, nikiel, kobalt i mieszaniny niklu i kobaltu, i opisane szczegółowo w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych nr 3 542 530, 3 676 085, 3 754 903 i 3 928 026 dotyczących stopu NiCoCrAlY , i są szeroko stosowane do zabezpieczania części metalowych narażonych na działanie wysokiej temperatury. Mają one za zadanie obniżanie temperatury metalowego podłoża i zmniejszanie wpływu przejściowych efektów cieplnych, na konstrukcję. Konstrukcje takie są powszechnie stosowane w komorach spalania, przewodach przesyłowych, przewodach dopalaczy silników turbin gazowych oraz mogą być także użyte do zabezpieczenia powierzchni łopatek i płatów.

Najważniejszą cechą tych warstw jest ich zdolność termicznego izolowania, ponieważ wielkość obniżania temperatury metalowego podłoża i zmniejszania wpływu przejściowych efektów cieplnych wiążą się z niskim przewodnictwem cieplnym składnika tlenkowego i grubością jego warstwy. Pożądane są następujące własności warstwy izolacyjnej: niskie przewodnictwo cieplne właściwa przyczepność dla zapewnienia odporności na termiczne naprężenie złuszczone, to znaczy dobre łączenie się między cząsteczkami i podłożem, maksymalna integralność metalurgiczna i odporność na utleniająco-cieplną korozję składnika metalowego, możliwie bliskie wielkości rozszerzalności cieplnej między warstwą ceramiczną a stopem podłoża, odpowiednia stabilizacja pożądanej, krystalicznej struktury, np. dwutlenek cyrkonu w układzie regularnym w celu zmniejszenia do minimum efektów nieliniowej rozszerzalności cieplnej, powodowanej przez strukturalną transformację, możliwość napraw uszkodzeń w czasie wytwarzania i po pracy.

Znanych jest kilka metalowo-ceramicznych powłok na bazie dwutlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem magnezu. Zazwyczaj podłoże stanowi nadstop na bazie niklu lub kobaltu taki jak Hastelloy X zawierający wagowo 0,1%C, 0,5%Mn, 0,5%Si, 22%Cr, 1,5%Co, 9%Mo, 0,6%W,

18,5%Fe oraz reszta Ni, który pokrywa się warstwą wiążącą ze stopu nikiel-5% glinu lub nikiel-20% chromu, pośrednią warstwą metalową, warstwą stabilizowanego dwutlenku cyrkonu i zewnętrzną warstwą stabilizowanego dwutlenku cyrkonu. Warstwy takie plazmowo natryskuje się na podłoże. Obecnie uważa się, że można to przeprowadzić sprawniej i przy niższych kosztach przez wprowadzenie metod dających w efekcie ciągły wzrost stężenia dwutlenku cyrkonu od 0 na powierzchni granicznej między natryskiwana warstwą a podłożem, do 100% na zewnętrznej powierzchni warstwy natryskiwanej. Na ogół nakłada się powłoki o grubości około 380 μm . Stosowane techniki szczegółowo omawiają opisy patentowe Stanów Zjednoczonych nr 3 006 782, 2 937 102, 3 091 548 i 3 522 064.

Obecnie, jednym z najchętniej stosowanych składników ceramicznych jest dwutlenek cyrkonu, który można stosować zarówno sam jak i w mieszaninach z takimi substancjami jak tlenek magnezu, tlenek wapnia, tlenek itru, tlenek lantanu, tlenek cezu, znanymi jako stabilizatory dwutlenku cyrkonu w bardziej pożądanym, regularnym układzie krystalicznym. Zgodnie z tym, jeden z najlepszych znanych środków zabezpieczających podłoża z nadstopów na bazie niklu i kobaltu przed działaniem wysokiej temperatury składa się z ceramicznej warstwy dwutlenku cyrkonu nałożonej na podłoże ze stopu nikiel-chrom lub nikiel-glin, w której stężenie ceramicznego składnika wzrasta albo w sposób ciągły albo nieliniowo niewielkimi skokami od podłoża do warstwy zewnętrznej.

Po zastosowaniu tych układów i stwierdzeniu ich dobrej pracy, zaobserwowano występowanie pewnych wad. Stwierdzono, że powstają one na skutek tlenowej degradacji składników metalowych, po której następuje złuszczenie zewnętrznej warstwy ceramicznej, przy tym, usuwanie tych wad jest utrudnione z powodu odporności metalowego składnika na działanie kwaśnych roztworów usuwających warstwę powłoki. Stwierdzono, że odpowiedni dobór metalowej powłoki wiążącej wpływa w znacznym stopniu na poprawę funkcjonowania termicznej bariery, jak również w przypadku konieczności umożliwia naprawy przedmiotu.

Zgodnie z wynalazkiem, sposób wytwarzania bariery termicznej w postaci metalowo-ceramicznej warstwy, na podłożu z nadstopu na bazie niklu lub kobaltu, przez nakładanie na to podłoże metalowej powłoki wiążącej i nakładaniu z nią lub na nią ceramicznej warstwy na bazie dwutlenku cyrkonu, polega zgodnie z wynalazkiem na tym, że powłokę wiążącą nakłada się ze stopu zawierającego 15–40% chromu, 10–25% glinu, do 1% itru, przy czym resztę stanowi materiał wybrany z grupy składającej się z żelaza, kobaltu, niklu oraz mieszaniny niklu i kobaltu co daje nieoczekiwany wzrost wytrzymałości cieplnej bariery. Korzystnie, nakłada się powłokę wiążącą ze stopu zawierającego 15–40% chromu, 10–25% glinu, 0,01–1% itru, w którym resztę stanowi kobalt.

Oczywiste jest, że aczkolwiek nakładanie warstwy w sposób ciągły jest korzystniejsze, to jednak przy braku odpowiedniej aparatury do ciągłego natryskiwania ze stopniowaniem zwiększania zawartości dwutlenku cyrkonu można nałożyć jedną lub więcej warstw kolejno zwiększając w każdej zawartość dwutlenku cyrkonu.

Dwutlenek cyrkonu w warstwie tworzącej barierę termiczną jest stabilizowany w układzie regularnym dodatkiem tlenku wapnia lub tlenku magnezu. Może także zawierać inne tlenki takie jak tlenek itru lub tlenek lantanu, które są znane jako trwałe stabilizatory dwutlenku cyrkonu w układzie regularnym, lub metastabilizatory takie jak trójtlenek cezu. Możliwe również jest dodawanie antystabilizatorów takich jak tlenek niklu, tlenek cynku, tlenek kobaltu w domieszkach ze stabilizowanym, regularnym dwutlenkiem cyrkonu aby dopasować własności części ceramicznych pod względem odporności na uderzenie cieplne przez dobór wytrzymałości na ściskanie i współczynników rozszerzalności cieplnej odpowiednio do własności metalicznego podłoża. Stosowany termin „dwutlenek cyrkonu” jaki użyto poniżej oznacza czysty dwutlenek cyrkonu oraz obejmuje materiały ceramiczne oparte na bazie dwutlenku cyrkonu z jedną lub więcej domieszkami, które podano przykładowo powyżej.

Przykład I. Płyty ze stopu typu Hastelloy X zawierającego w procentach wagowych 0,1C, 0,5Mn, 0,5Si, 22Cr, 1,5Co, 9Mo, 0,6W, 18,5Fe oraz reszta Ni pokryto znaną powłoką o składzie Ni-Cr oraz ZrO_2 , zmieniającym się stopniowo w sposób ciągły oraz powłoką wytworzoną sposobem według wynalazku zawierającą wagowo 67,5% Co, 20% Cr, 12% Al, 0,5% Y i 17% ZrO_2 stabilizowanego tlenkiem magnezu, w warstwach o grubości 0,022–0,035 cm.

Powłoki nakłada się za pomocą pistoletu plazmowego model 1068 z dyszą typu 106F45H-1, w plazmotronie model PS-61M o mocy 40 kW, i dwu zasilaczy proszkowych model 1008A. Jeden zasilacz proszkowy zawiera stop powłoki wiążącej, drugi zawiera dwutlenek cyrkonu. W obu zasilaczach stosowano nadciśnienie argonu. Przez zmiany prędkości przepływu w poszczególnych zasilaczach proszkowych otrzymuje się ciągłą zmianę stężenia materiału ceramicznego w powłoce termicznej bariery. Granulacja proszku nie jest parametrem krytycznym i w stosowanej aparaturze używano sproszkowanego stopu powłoki wiążącej o granulacji 0,03–0,05 mm, uznanej za najlepszą. Użycie zbyt drobnego granulatku powodowało zatykanie dyszy pistoletu do napylania na skutek zbyt szybkiego topnienia proszku.

Próbkę z powłoką o znanym składzie poddano 100-godzinnej i 200-godzinnej statycznej próbie utleniania w temperaturze 1253K. Metalograficzne badanie struktury powłoki po próbie wykazało, że niklowo-chromowy składnik po 100 godzinach uległ znacznemu utlenieniu. Inną próbkę wykonaną w ten sam sposób poddano testowi utleniania w temperaturze 1368K a następnie zahartowano w wodzie. Metalograficzne badanie struktury powłoki po takiej próbie wykazało prawie całkowite utlenienie niklu z pęknięciami biegnącymi pionowo przez powłokę w kierunku metalowego podłoża.

Natomiast metalograficzne badanie próbek z powłoką sposobem według wynalazku wykazało znacznie mniejsze utlenienie związanej powłoki, co wskazuje na przedłużenie jej trwałości. Prowadzono również badania próbek w złożu fluidalnym, polegające na poddaniu ich działaniu temperatury 1253K przez 2 minuty, a następnie chłodzeniu przez 2 minuty w temperaturze pokojowej. Badanie przerwano po 100 cyklach i stwierdzono zadawalającą przyczepność powłoki do stopu podłoża, a metalograficzne badanie składników stopu wykazało tylko częściowe ich utlenienie. Natomiast próbki ze stopu niklowo-chromowego uległy w tych warunkach całkowitemu utlenieniu.

Przykład II. Wewnętrzne powierzchnie kilku normalnej wielkości komór spalania silnika gazowej turbiny ze stopu Hastelloy X o składzie jak wyżej, pokryto stopniowanym w sposób ciągły stopem $\text{MgO}(\text{ZrO}_2\text{-kobalt})$ chrom(glin)itr o wyżej podanym składzie i poddano próbom silnikowym. Po 150-cio godzinnej próbie wytrzymałościowej badany stop był znacznie lepszy pod względem odporności krawędzi na kruszenie niż konwencjonalne powłoki z 17% MgO/ZrO_2 Ni–20% Cr, którym pokryto inną komorę spalania w takiej samej próbie.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania bariery termicznej w postaci metalowo-ceramicznej warstwy na podłożu z nadstopu na bazie niklu lub kobaltu, przez nakładanie na to podłoże metalowej powłoki wiążącej i nakładanie z nią lub na nią ceramicznej warstwy na bazie dwutlenku cyrkonu, **znamienny tym**, że powłokę wiążącą nakłada się ze stopu zawierającego 15–40% chromu, 10–25% glinu, do 1% itru, przy czym resztę stanowi materiał wybrany z grupy składającej się z żelaza, kobaltu, niklu oraz mieszaniny niklu i kobaltu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nakłada się powłokę wiążącą ze stopu zawierającego korzystnie 15–40% chromu, 10–25% glinu, 0,01–1% itru, w którym resztę stanowi kobalt.