



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 85169

(13) C2

(51) МПК (2006)

C23C 14/22

C23C 14/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТА СПОСІБ ВІДНОВЛЕННЯ ПОКРИТТЯ НА МЕТАЛЕВІЙ ПІДЛОЖЦІ

1

(21) a200505055

(22) 27.05.2005

(24) 12.01.2009

(31) 0405778

(32) 28.05.2004

(33) FR

(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.

(72) РІШЕН КАТРИН, СІККАТ АЛЄН

(73) СНЕКМА

(56) US 4537927, 27.08.1985

US 5043378, 27.08.1991

US 6482469, B1, 19.11.2002

(57) 1. Спосіб одержання покриття, що утворює тепловий бар'єр на виконаній із суперсплаву металевій підложці, який відрізняється тим, що формують попередній шар на підложці або на підшарі цього покриття, розміщеному на цій підложці, шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи та хромом.

2. Спосіб одержання покриття за п. 1, який відрізняється тим, що згадане покриття додатково містить алюмінід вибраного металу, що одержують у результаті здійснення наступних стадій, на яких: а) формують на підложці попередній шар шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи та хромом, і б) виконують алітування з парової фази на попередній шар для одержання згаданого алюмініду вибраного металу.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згадане покриття додатково містить зв'язувальний підшар, який одержують шляхом формування згаданого попереднього шару.

4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що згаданий зв'язувальний підшар одержують в результаті формування попереднього шару на підложці шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи та хромом, із подальшою стадією термодифузії.

5. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що згаданий зв'язувальний підшар одержують у результаті формування попереднього шару на підложці шляхом нанесення одного або більше шарів фар-

2

би, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи та хромом, із подальшим алітуванням з парової фази на згаданий попередній шар.

6. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що згаданий зв'язувальний підшар являє собою сплав типу  $MCrAlY$ , у якому  $M$  являє собою метал, вибраний з нікелю, кобальту, заліза та суміші згаданих металів, при цьому згаданий підшар модифікують за рахунок формування згаданого попереднього шару на його поверхні шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи та хромом, з подальшою дифузійною тепловою обробкою.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який відрізняється тим, що згаданий метал являє собою платину.

8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згаданий попередній шар формують з товщиною у діапазоні від 1мкм до 30мкм, краще - у діапазоні від 2мкм до 10мкм.

9. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що згаданий попередній шар формують шляхом нанесення згаданої фарби із використанням пензля, розпилювача, подушки та/або шляхом занурення.

10. Спосіб відновлення покриття, що утворює тепловий бар'єр на виконаній із суперсплаву металевій підложці, який відрізняється тим, що формують попередній шар на підложці або на підшарі цього покриття, розміщеному на цій підложці, шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи та хромом.

11. Спосіб відновлення покриття за п. 10, який відрізняється тим, що згадане відновлюване покриття є покриттям типу  $CrAl$ , що одержують раніше шляхом осадження хрому на підложку з подальшою стадією алітування з парової фази на хром, при цьому в зоні або зонах відновлюваного покриття здійснюють наступні стадії, на яких: а) повністю видаляють пошкоджене покриття до оголення підложки, б) формують на підложці згаданий попередній шар шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи та хромом, і с) виконують алітування

(13) C2

(11) 85169

(19) UA

з парової фази на попередній шар для одержання згаданого алюмініду вибраного металу.

12. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що згадане покриття додатково містить зв'язувальний підшар, який одержують шляхом формування згаданого попереднього шару.

13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що згаданий зв'язувальний підшар одержують у результаті формування попереднього шару на підложці шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи та хромом, із подальшою стадією термодифузії.

14. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що згаданий зв'язувальний підшар одержують у результаті формування попереднього шару на підложці шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи та хромом, із подальшим алітуванням з парової фази на згаданий попередній шар.

15. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що згаданий зв'язувальний підшар являє собою сплав типу  $M\text{CrAlY}$ , у якому  $M$  являє собою метал, вибраний з нікелю, кобальту, заліза та суміші згаданих металів, при цьому згаданий підшар модифікують за рахунок формування згаданого попереднього шару на його поверхні шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи та хромом, з подальшою дифузійною тепловою обробкою.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 10-15, який **відрізняється** тим, що згаданий метал являє собою платину.

17. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що згаданий попередній шар формують з товщиною у діапазоні від 1мкм до 30мкм, краще - у діапазоні від 2мкм до 10мкм.

18. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що згаданий попередній шар формують шляхом нанесення згаданої фарби із використанням пензля, розпилювача, подушки та/або шляхом занурення.

Цей винахід відноситься до способу одержання або відновлення (ремонту) покриття на металевій підложці.

Пошуки шляхів підвищення ефективності турбомашин, зокрема, в галузі авіації, та зниження споживання палива, а також кількості забруднюючих навколишнє середовище газоподібних викидів і незгорілих залишків зумовили використання палива у близьких до стехіометричних пропорціях. Така ситуація супроводжується підвищенням температури газу, що виходить з камери згоряння і надходить у напрямку турбіни.

Як наслідок, використовувані у турбіні матеріали мають бути пристосовані до такого підвищення температури шляхом розробки технологій охолодження лопаток турбіни (порожнистих лопаток) та/або шляхом поліпшення здатності таких матеріалів витримувати вплив високих температур. Цей другий шлях, у поєднанні з використанням суперсплавів на основі нікелю та/або кобальту, призвів до створення декількох технічних рішень, у тому числі нанесення теплоізолювального покриття, яке називають "тепловим бар'єром".

Такий тип керамічного покриття, що утворює тепловий бар'єр, здатен забезпечити тепловий градієнт крізь покриття на охолоджуваній деталі, яка працює у стабільних експлуатаційних умовах, із загальною амплітудою, що може перевищувати 200°C для покриття, товщина якого складає близько 150мкм (мікрометрів). Робоча температура металу, що лежить нижче, який утворює підложку для цього покриття, знижується на таку саме амплітуду, що викликає сильне підвищення об'єму необхідного для охолодження повітря, знижує строк служби деталі та підвищує питоме споживання (палива) турбінним двигуном.

Серед застосованих покриттів можуть бути згадані керамічні покриття на основі діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію.

Безумовно, з метою поліпшення властивостей теплового бар'єру, зокрема, властивостей зв'язування з підложкою та/або забезпечення захисту металу підложки від окислення, між підложкою та зовнішнім шаром покриття може бути виконаний підшар.

Зокрема, відоме використання підшару, виконаного зі сплаву типу  $M\text{CrAlY}$ , де  $M$  являє собою метал, вибраний з нікелю, кобальту, заліза та суміші цих металів, причому цей сплав складається з гама-матриці нікелю-кобальту зі хромовмісними  $\beta$ -NiAl осадами (вторинними фазами, що виділилися), які знаходяться у розчині.

Також відоме використання підшару, утвореного одним або більше алюмінідами, зокрема, який містить алюмінід нікелю, що необов'язково містить метал, вибраний з платини, хрому, паладію, рутенію, іридію, осмію, родію або суміші цих металів, та/або реакційноздатний елемент, вибраний з цирконію (Zr), гафнію (Hf) та ітрію (Y). Як приклад, використовують покриття типу  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Pt}_x\text{Al}$ , в якому платина введена у нікелеву матрицю. Платину осаджують електролітичним способом перед обробкою термохімічним алітуванням.

Звичайно керамічні покриття наносять на деталь, що покривається, або із використанням технології напилювання (зокрема, плазмового напилювання), або технології фізичної конденсації з парової фази, наприклад, шляхом випаровування (зокрема, методом EB-PVD або "Конденсації з парової фази з випаровуванням електронним променем", формуючи покриття, осаджуване у камері вакуумного випаровування при бомбардуванні електронами).

У разі напилюваного покриття, осад оксиду на основі діоксиду цирконію утворюють із використанням технологій типу плазмового напилювання, що призводить до формування покриття, утвореного "стопкою" розплавлених крапель, потім загартовуються при ударі, сплющуються й укладаються у стопку з одержанням неідеального ущільненого осаду, який має, як правило, товщину в діапазоні від 50 мікрметрів (мкм) до 1 міліметра (мм).

Нанесення покриття способом фізичного осадження, зокрема, випаровуванням при бомбардуванні електронами, призводить до одержання покриття, утвореного набором невеликих стовпчиків, які спрямовані по суті перпендикулярно до поверхні, що покривається, та які мають товщину в діапазоні від 20 мкм до 600 мкм. Переважно, простір між стовпчиками дозволяє покриттю ефективно компенсувати термомеханічні напруги, що виникають при робочих температурах як через різницю у розширенні з підложкою із суперсплаву, так і з причини відцентрових механічних напруг, що виникають при обертанні лопаток.

Крім того, для одержання покриття та/або підшару покриття іноді здійснюють стадію, яка полягає у модифікації поверхні деталі із суперсплаву шляхом нанесення шару платини, який має товщину більше 10 мкм, а потім виконують термічну дифузійну обробку.

Більш того, заявник застосовує термохімічне покриття, позначене як CIA, утворюване алюмінідним покриттям, модифікованим хромом і одержуваним у результаті повторного здійснення двох послідовних стадій осадження з парової фази: перша стадія - осадження шару хрому товщиною від 2 мкм до 6 мкм, а друга - наступна стадія алітування.

Вказане покриття використовують як покриття для захисту деталей від окислення або теплової корозії, або, можливо, як підшар для теплового бар'єру.

У такий спосіб одержують деталі з тривалим строком служби відносно високотемпературного термічного виснаження.

Таким чином, звичайно покриття, які утворюють тепловий бар'єр, створюють переривчастість (порушення суцільності) у теплопровідності між зовнішнім шаром механічної деталі, що вміщує вказаний тепловий бар'єр, і підложкою цього покриття, що утворює складову частину матеріалу деталі.

Проте такі покриття, незалежно від того, чи вони є тепловими бар'єрами або захищають від теплової корозії або окислення, одержують такими способами (напилювання та/або конденсація з парової фази, та/або електролітичне осадження), які є складними і вартісними.

Крім того, у разі локалізованого пошкодження таких покриттів, чи під час їх нанесення, чи під час експлуатації, покриття відновлюють заново повністю, оскільки його місцевий ремонт неможливий, що викликає інші проблеми. Операції зняття покриттів є ускладненими, оскільки вони призводять до зниження товщини підложки та збільшення розміру отворів, із відповідним скороченням строку

служби деталей з покриттям. Після зняття покриття стадії його повторного нанесення здійснюють по всій поверхні деталі, в результаті чого непошкоджені зони піддаються непотрібним і ризикованим операціям видалення та повторного відновлення покриття. Більш того, це призводить до втрати деякої кількості дорогоцінного металу або металів (платини, хрому тощо).

Слід також відзначити, що у деяких деталях знос відбувається у конкретних зонах, зокрема, на передніх і задніх краях пера лопаток у галузі авіації, незалежно від того, чи є вони лопатками вентилятора, лопатками компресора та/або лопатками турбіни турбінного двигуна.

У такому випадку можуть утворюватись тріщини у тих місцях, де локально зникає зовнішній шар або навіть підшар, викликаючи окислення деталі. Таке пошкодження може вимагати повного ремонту деталі, який полягає у видаленні старого покриття, очищенні деталі, відновленні її стану і повторному нанесенні нового покриття. Незважаючи на їх високу вартість, вказані операції, між тим, доводиться здійснювати, оскільки загальна вартість деталі є дуже високою.

У деяких випадках таке покриття (підшар і зовнішній шар у разі теплового бар'єру) видаляють механічно і відновлюють лише частково на певній ділянці деталі, проте площа відновлюваної ділянки, як правило, є досить великою.

Метою цього винаходу є розробка способу, який дозволяє подолати недоліки відомих з рівня техніки способів та, зокрема, може забезпечити можливість відновлення покриття без необхідності його повного видалення або видалення більшої його частини.

Для досягнення цієї мети у цьому винаході запропонований спосіб, який відрізняється тим, що згадане покриття одержують шляхом формування попереднього шару на підложці або на підшарі цього покриття, розміщеному на цій підложці, шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи (платиноїдами) та хромом.

Термін "метал платинової групи" або "платиноїд" означає платину, паладій, іридій, осмій, родій або рутеній.

Таким чином, мається на увазі, що всього лише в результаті нанесення одного або більше шарів фарби з проміжною стадією сушіння долаються усі проблеми, пов'язані зі складними способами (напилювання та/або конденсація з парової фази, та/або електролітичне осадження), які застосовують до цього часу для осадження вказаного вибраного дорогоцінного металу, що складає частину покриття.

Це рішення має додаткову перевагу, яка полягає в тому, що, окрім виготовлення покриття, воно також дозволяє локально відновлювати (ремонтувати) це покриття у зоні, суворо обмеженій тією зоною, яка є пошкодженою, без зміни поверхневих характеристик або безперервності властивостей покриття.

У цілому, за допомогою рішення згідно з цим винаходом можна подолати багато з тих обмежень

та недоліків, які обумовлені складними способами нанесення покриттів, що використовуються до цього часу для осадження вибраного металу або безпосередньо на підложку як первісна стадія, або на підшар цього покриття, який сам по собі розміщений безпосередньо на підложці, під час здійснення способу одержання або відновлення покриття.

Згадане осадження металу попереднього шару покриття із використанням фарби може бути здійснене шляхом нанесення цієї фарби із використанням пензля, розпилювача, подушки та/або шляхом занурення (нанесення покриття зануренням).

Інші переваги та ознаки цього винаходу будуть очевидними з подальшого опису прикладів застосування способу згідно з цим винаходом, які не обмежують обсягу.

Особливо кращі покриття, які використовують без підшару, містять в собі, по-перше, термохімічне алюмінідне покриття, яке позначене як CIA і формується у результаті повторного здійснення двох послідовних стадій осадження з парової фази: перша стадія - осадження шару хрому товщиною від 2мкм до 6мкм, а друга - наступна стадія алітування.

Порядок здійснення цих двох стадій осадження є суворим, оскільки нанесення хрому на алюміній шляхом осадження з парової фази є неможливим.

Після експлуатації, коли потрібне місцеве відновлення, повторне виконання обмеженого вказаною зоною осадження ідентичним чином є неможливим, оскільки під час стадії дифузійного хромовання алюміній з деталі випаровується. У результаті відновлення покриття CIA у теперішній час є неможливим, за винятком нанесення простого покриття з алюмінію зі зниженими робочими характеристиками, особливо відносно теплової корозії.

Згідно з цим винаходом, попередній шар платини локально наносять на оголену підложку, замінюючи первинне осадження хрому, шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить платину. Подальше алітування, після якої йде дифузійна термічна обробка, призводить до формування покриття з алюмініду платини з багатого кращими робочими характеристиками, ніж у простого алюмінієвого покриття.

У більш загальному випадку, при такому першому виді застосування способу згідно з цим винаходом, здійснюють спосіб відновлення, який відрізняється тим, що згадане відновлюване покриття є покриттям типу CIA, одержаним раніше шляхом осадження хрому на підложку з подальшою стадією алітування з парової фази на хром, при цьому в зоні або зонах відновлюваного покриття здійснюють наступні стадії, на яких:

а) повністю видаляють пошкоджене покриття до оголення підложки;

б) формують на підложці згаданий попередній шар шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи (платиноїдами) і хромом; та

с) виконують алітування з парової фази на попередній шар для одержання згаданого алюмініду вибраного металу.

Слід розуміти, що у даному разі були оброблені лише відновлювана(і) зона або зони, що і здешевлює відновлення, і допомагає уникнути пошкодження або зміни тих зон, які були у доброму стані до стадії відновлення.

Крім того, при згаданому першому виді застосування способу згідно з цим винаходом, усе покриття цілком може бути одержане *ab initio* (спочатку) із використанням розчину згідно з цим винаходом. У такому разі спосіб одержання

відрізняється тим, що згадане покриття містить алюмінід вибраного металу, який одержують у результаті здійснення наступних стадій, на яких:

а) формують на підложці попередній шар шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи (платиноїдами) і хромом; та

б) виконують алітування з парової фази на попередній шар для одержання згаданого алюмініду вибраного металу.

Необов'язково та на додаток до згаданих, може бути здійснена додаткова стадія с) дифузії при термічній обробці (термодифузії).

По-друге, покриття можуть слугувати як тепловий бар'єр з підшаром.

У такому разі згадане покриття містить в собі зв'язувальний підшар, який одержують у результаті формування згаданого попереднього шару шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи (платиноїдами) та хромом.

Іноді, у випадку покриттів зі зв'язувальним підшаром, згаданий зв'язувальний підшар одержують повністю в результаті формування попереднього шару на підложці шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи (платиноїдами) та хромом, з подальшою дифузійною термообробкою.

Описану вище послідовність застосовують, зокрема, у тих випадках, коли підшар призначений тільки для модифікації поверхні суперсплаву, що утворює металеву підложку, шляхом нанесення відносно товстого шару платини, товщиною 10 або більше мкм, із використанням принципу цього винаходу, який передбачає нанесення безлічі шарів фарби, а потім здійснення дифузійної термообробки.

Покриття зі зв'язувальним підшаром містять в собі підшари на основі алюмініду. Вони відомі як алюмоутворювальні системи, тобто такі, що утворюють при окисненні зчеплену (з поверхнею) захисну плівку оксиду алюмінію, яка ізолює метал від впливу окислювального середовища. Плівка з оксиду алюмінію, утворена підшарами, призначена для формування шару, подібного до шару зв'язувальної рідини для керамічного покриття, і виконує функцію захисту підложки. Додання дорогоцінного металу, такого як платина, до захисних покриттів та/або до підшарів покриття/теплового бар'єру

забезпечує ефект поліпшення якості формованого підшару та сприяє його зчепленню з металом.

У даному разі, згідно з першим варіантом, згаданий зв'язувальний підшар одержують у результаті формування попереднього шару на підложці шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи (платиноїдами) та хромом, із подальшим алітуванням з парової фази на попередній шар і необов'язковою дифузійною термообробкою.

Тут, як і в більшості випадків, металева підложка являє собою суперсплав, тому реакція нікелю з підложкою дає зв'язувальний підшар типу NiAl з інтерметалевою структурою, з утворенням сполук, які характеризуються 50% атом, нікелю та алюмінію. Завдяки тому, що попередній шар містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи (платиноїдами) та хромом, одержують покриття з алюмініду, яке модифіковане дорогоцінним металом і яке належить до типу  $Ni_{(1-x)}Pt_xAl$ . Зокрема, якщо вибраний метал являє собою платину, то одержують структуру, в якій платина встановлена у кристалічну решітку нікелю.

Покриття зі зв'язувальним підшаром на основі алюмініду мають другий варіант, в якому згаданий зв'язувальний підшар являє собою сплав типу  $MCrAlY$ , в якому M являє собою метал, вибраний з нікелю, кобальту, заліза або суміші цих металів, при цьому згаданий підшар модифікований за рахунок формування згаданого попереднього шару на його поверхні шляхом нанесення одного або більше шарів фарби, яка містить принаймні один метал, вибраний з групи, утвореної металами платинової групи (платиноїдами) та хромом, з подальшою дифузійною термообробкою.

Звичайно, згаданий попередній шар формують з товщиною у діапазоні від 1мкм до 30мкм, краще - у діапазоні від 2мкм до 10мкм.

За визначенням, фарба, яка використовується, являє собою суспензію твердих матеріалів у рідині, при цьому тверді матеріали утворені частками (металевим порошком) металу, вибраного з групи, утвореної металами платинової групи (платиноїдами) та хромом.

Основу рідини може складати вода, яка не залишає осаду після сушіння, або масло чи смола,

або будь-який інший вуглеводень (суміш), або емульсія "масло-у-воді", при цьому нагрівання до високої температури на стадії випалу під час одержання або під час початкової експлуатації деталі призводить до руйнування усіх сполук, окрім металу.

Були проведені різні випробування, в яких задовільним чином був реалізований спосіб згідно з цим винаходом; до складу цих випробувань входить наступний приклад.

Було здійснено випробування з відновлення покриття типу  $Ni_{(1-x)}Pt_xAl$ . Замість осадження платини електрохімічним способом, перед стадією термохімічного алітування був одержаний осад шляхом нанесення описаної нижче фарби.

Була використана фарба від HERAUS, яка містить 8% мас. платини у вигляді порошку (середній діаметр порядку 2мкм). Ця фарба є дуже текучою (рідкою) і одержана у терпеновій зв'язувальній рідині у розчині з іншими розчинниками.

Фарбу такого типу, як правило, застосовують для розпису гончарних виробів (глиняного або фаянсового посуду).

Двадцять шарів такої фарби наносили за допомогою пензля з проміжним періодом сушіння, який складав від 10 до 15 хвилин на повітрі, потім на нагрівальній плиті при 200°C впродовж 5 хвилин і, нарешті, у печі впродовж 15 хвилин при 600°C.

Стадію випалу здійснювали при 700°C впродовж 15 хвилин у печі.

Стадію алітування здійснювали при 1050°C впродовж 5 годин із використанням такої процедури: зразок клали у камеру алітування, яка містила цемент-донор алюмінію (алюміній, що віддає), і додавали достатню кількість  $NH_4F$ .

Потім йшла стадія дифузії, яка полягала у впливі на зразок температури 1050°C впродовж однієї години.

Після аналізу алітування було підтверджене за наявності зовнішнього шару алюмініду товщиною від 10мкм до 15мкм або навіть 20мкм на внутрішньому шарі інтерметалевих сполук, товщина якого складала порядку 10мкм.

Таким чином, може бути одержане покриття з алюмініду, модифікованого платиною, у результаті застосування фарби, яка утворює осад платини.