

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 138**

51 Int. Cl.:

C23C 10/52	(2006.01)
C23C 10/02	(2006.01)
C23C 16/12	(2006.01)
C23C 16/14	(2006.01)
B32B 15/01	(2006.01)
C22C 5/04	(2006.01)
C22C 16/00	(2006.01)
C22C 21/00	(2006.01)
C22C 27/00	(2006.01)
F01D 5/28	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2010 PCT/US2010/001464**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2010 WO10134976**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2010 E 10778040 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2432916**

54 Título: **Recubrimiento de Pt-Al-Hf/Zr y método**

30 Prioridad:

20.05.2009 US 216649 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.03.2019

73 Titular/es:

**HOWMET CORPORATION (100.0%)
1500 South Warner Road
Whitehall, MI 49461-1895, US**

72 Inventor/es:

MURPHY, KENNETH, S.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 138 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Recubrimiento de Pt-Al-Hf/Zr y método.

Esta solicitud reivindica los beneficios y la prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. No de Serie 61/216.649 presentada el 20 de mayo de 2009.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a recubrimientos de aluminuro de Pt-Al-Hf/Zr para álabes y componentes de motores de turbina de gas y a un método para introducir elementos de aleación en una región de la superficie de una aleación.

Antecedentes de la invención

10 Se ha logrado un mayor rendimiento de los motores de turbina a través de mejoras en las aleaciones de la turbina, el esquema de enfriamiento, y los recubrimientos. La mayor mejora de los recubrimientos ha sido a través de la adición de recubrimientos de barrera térmica (TBC) a los componentes enfriados de la turbina. Para los álabes de la turbina, el TBC más efectivo ha sido aplicado por Deposición Física en Fase Vapor por Haz de Electrones (PVD). La técnica anterior incluye recubrimientos de unión de NiCoCrAlY, de aluminuro y de platino-aluminuro. Las mejoras evolutivas de estos recubrimientos de unión se han realizado en términos de un procesado óptimo para producir un acabado superficial mejorado o un procesado limpio para reducir el efecto significativo de contaminantes como el S (azufre). Sin embargo, los diseñadores de turbinas no están haciendo un uso completo de los TBC debido a que su vida útil prevista no cumple con la vida útil de diseño de los componentes a la temperatura más alta de la turbina o la vida útil de los TBC a la temperatura existente no es fiable. En consecuencia, existe una necesidad de TBC más fiables y de mayor duración.

La adición de Hf a las aleaciones es relativamente fácil y ha mostrado un impacto significativo en el tiempo de descamación del TBC cuando aleaciones con alto contenido en Hf [más altas que las aleaciones monocristalinas (SXL) las aleaciones de solidificación direccional (DS) las aleaciones con alto contenido en Hf para unas propiedades de fundición mejoradas] son recubiertas con los actuales recubrimientos de unión de aluminuro de Pt-Al de tipo exterior. Las aleaciones SXL han mostrado una mejora de la vida útil de 3X a 5X (3 veces a 5 veces), mientras que se ha informado que la DS MarM247 tiene una mejora de la vida de 10X en relación con la vida útil del TBC de SXL de referencia. Para las aleaciones SXL, las adiciones elevadas de Hf impactaron negativamente en la microestructura de la aleación SXL y sus propiedades mecánicas.

El documento de patente de los EE.UU. US 2006/0127695 A1 se refiere a un método para fabricar un artículo resistente a la oxidación que incluye (a) depositar una capa de un metal del grupo Pt sobre un sustrato para formar un sustrato platinizado; y (b) depositar sobre la capa de sustrato platinizado del metal del grupo Pt una capa de un elemento reactivo seleccionado del grupo que consiste en Hf, Y, La, Ce y Zr y combinaciones de los mismos.

El documento de patente europea EP 0 821 078 A1 se refiere a un recubrimiento por difusión de aluminuro de platino modificado y a un método de recubrimiento por CVD.

35 El documento de patente de los EE.UU. US 2002/0009611 A1 se refiere a un recubrimiento por difusión de aluminuro que tiene una estructura rallada, que se aplica sobre un sustrato de súper aleación de níquel.

El documento de patente europea EP 1 010 774 A1 se refiere a un artículo con un recubrimiento de unión de platino-aluminio modificado hafnio-silicio o ambiental.

40 El documento de patente de los EE.UU. US 7.214.409 B1 se refiere a un componente de un motor de turbina que tiene un sustrato formado a partir de una súper aleación a base de níquel y un recubrimiento de unión de Ni-Pt-Al-Hf aplicada a una superficie del sustrato.

El documento de patente de los EE.UU. US 2003/044633 A1 se refiere a un artículo protegido por un recubrimiento protector que tiene un sustrato y un recubrimiento protector que tiene una capa externa depositada sobre la superficie del sustrato y una zona de difusión formada por interdifusión de la capa externa y el sustrato. El recubrimiento protector incluye platino, aluminio, no más de aproximadamente 2 por ciento en peso de hafnio y sustancialmente nada de silicio. La capa externa es sustancialmente una sola fase.

El documento de patente de los EE.UU. US 6.863.925 B1 se refiere al recubrimiento de sustratos con un recubrimiento que contiene aluminio modificado.

50 El documento de patente europea EP 1 209 247 A1 se refiere a un método para depositar mediante deposición química en fase vapor un recubrimiento de difusión de aluminuro de platino modificado sobre un sustrato de superaleación.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un recubrimiento de aluminuro para un componente hecho de superaleación de níquel tal como se define en la reivindicación independiente 1, en donde se proporcionan desarrollos adicionales del recubrimiento de la invención en las sub-reivindicaciones respectivas.

- 5 La presente invención proporciona un recubrimiento de aluminuro de Pt-Al-X (X es Hf y/o Zr) que se puede utilizar debajo de un TBC y mejora el tiempo de descamación del TBC en servicio a temperaturas elevadas. En una realización de la invención, el recubrimiento de aluminuro Pt-Al-X incluye una fase de X-Pt/Pd-Ni metaestable (de transición) en donde X es Hf y/o Zr; Pt/Pd significa que Pt o Pd o ambos están presentes en la fase; y donde el Ni está presente solo o con otros elementos de aleación, en una fase externa de β (Ni, Pt) Al del recubrimiento. Para abreviar, la fase X-Pt/Pd-Ni ternaria o superior se denominará "fase μ ". La fase metaestable está presente y es observable en las primeras etapas de formación del desarrollo del recubrimiento. La fase μ puede observarse en el estado del recubrimiento depositado; p.ej. en el estado del recubrimiento depositado por CVD, según los parámetros empleados.

- 15 En una realización ilustrativa de la invención, un recubrimiento de unión de aluminuro de Pt-Al-Hf comprende una concentración atómica de Pt de aproximadamente 18% a través de una región de espesor de recubrimiento que se extiende desde un lado al otro de la fase μ Hf₂Pt₃Nix. El recubrimiento de unión tiene una concentración atómica de Al de aproximadamente de 31 a aproximadamente 40%, tal como aproximadamente de 35 a aproximadamente 40% en ciertas realizaciones, en la misma región de espesor que se extiende desde un lado al otro de la fase μ Hf₂Pt₃Nix. El recubrimiento de unión tiene una concentración atómica de Hf de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,0% a través de la misma región de espesor que se extiende desde un lado al otro de la fase μ Hf₂Pt₃Nix. El espesor total del recubrimiento de unión está en el rango de aproximadamente 25 a aproximadamente 45 μ m, típicamente de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 μ m.

- 25 La presente invención proporciona un recubrimiento de unión de Pt-Al-X donde X es Hf y/o Zr que se puede usar debajo de un TBC y mejora el tiempo de descamación del TBC en servicio a temperaturas elevadas. En una realización de la invención, el recubrimiento de unión de aluminuro de Pt-Al-X incluye una superficie de recubrimiento externa donde el contenido atómico de Pt es de aproximadamente 2 a aproximadamente 16%, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 16% en ciertas realizaciones, y donde el contenido atómico de Al es de aproximadamente 31 a aproximadamente 40%, tal como aproximadamente de 35 a aproximadamente 40% en ciertas realizaciones, y tiene un espesor de recubrimiento total de aproximadamente 25 a aproximadamente 45 μ m, tal como típicamente de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 μ m, donde el espesor del recubrimiento total incluye la zona de difusión y la región aditiva exterior. Esta realización puede no tener la fase μ anterior presente en la microestructura del recubrimiento en el caso de que el recubrimiento se someta a tiempos/temperaturas de aluminización o exposiciones térmicas posteriores que provoquen la disolución de la fase metaestable.

- 35 La presente descripción también proporciona un método que comprende la introducción de un elemento intermedio (p. ej., Pt y/o Pd) sobre o en una región de la superficie de un sustrato de aleación que tiene una baja solubilidad para otro elemento de aleación (p. ej., Hf y/o Zr) seguido por la introducción del mencionado otro elemento de aleación en el elemento intermedio (p. ej., Pt y/o Pd) bajo condiciones de deposición para formar una región de la superficie del sustrato que está enriquecida en dicho elemento intermedio y dicho otro elemento.

Breve descripción de los dibujos

- 40 Las Figuras 1 (a) y 1 (b) son los diagramas de fases Pd-Hf y Pt-Zr, respectivamente.

La Figura 2 es una información del diagrama de fases parcial del sistema Hf-Pt.

La Figura 3 (a) es una imagen de SEM por retrodispersion de Hf CVD en una superaleación a base de Ni revestida con Pt.

La Figura 3 (b) muestra el perfil de composición de Hf CVD en la superaleación a base de Ni revestida con Pt.

- 45 La Figura 4 (a) es una imagen de SEM por retrodispersión de Hf CVD más Al sobre la superaleación a base de Ni revestida con Pt y el correspondiente perfil de composición de la región de la superficie recubierta.

La Figura 4 (b) muestra el perfil de composición de Hf CVD y de Pt que muestra una proporción de solo 20% a 30% de Hf sobre Pt.

- 50 La Figura 5 muestra los resultados de las muestras del experimento 3 que muestran la formación de la fase μ con una muestra revestida en Pt y ninguna fase μ sin revestimiento de Pt.

La Figura 6 es una imagen de SEM de una muestra del experimento 4 con un contenido en AlCl₃ más alto que el experimento 3.

La Figura 7 contiene imágenes de SEM de muestras de los experimentos 3 y 4 antes (en el estado depositado) y después del tratamiento térmico a 1121 grados C (2050 grados F) durante 2 horas en vacío.

La Figura 8 es una imagen de SEM de una muestra del experimento 5 que no muestra evidencia de la fase μ .

La Figura 9 muestra los puntos de los análisis de la muestra del experimento 3 con contenido sustancial de Hf en la fase β de (Ni,Pt)Al.

5 La Figura 10 es un gráfico de Wellbull del recubrimiento de Pt-Al de referencia comercial de tipo exterior (MDC-150L) y variantes del experimento 6.

10 La Figura 11 es un gráfico de barras que muestra el tiempo de descamación en los ensayos de oxidación cíclica (a 1135C) de muestras de TBC que tienen recubrimientos de unión hechos conforme a una realización del método que usa diferentes cantidades en superficie de una capa de Pt electrodepositada sobre las muestras, sin capa de Pt, capa de Pt de 2 mg/cm², una capa de Pt de 4 mg/cm², una capa de Pt de 6 mg/cm² y una capa de Pt de 8 mg/cm² antes de la aluminización y el revestimiento con hafnio del recubrimiento de unión. Las muestras se comparan con muestras similares que se hicieron usando una capa de 10 mg/cm² de Pt electrodepositado sobre las muestras antes de la aluminización y el revestimiento con hafnio del recubrimiento de unión. Las muestras también se comparan con las muestras de referencia MDC-150L recubiertas con TBC que tienen una capa de 10 mg/cm² de Pt con un tiempo de aluminización de producción estándar y, por lo tanto, son representativas de un recubrimiento de producción comercial.

Descripción detallada de la invención

20 Con fines ilustrativos, los recubrimientos de Pt-Al-X donde X es Hf y/o Zr se describirán con respecto a los recubrimientos de difusión de aluminuro por deposición química en fase vapor (CVD) donde los cambios o modificaciones a los parámetros de recubrimiento de CVD convencionales (patente de EE.UU. 5.788.823) empleados para formar recubrimientos de difusión de aluminuros de crecimiento hacia fuera se hicieron como sigue. Los cambios primero y segundo están interrelacionados e implican hacer que el recubrimiento de unión de aluminuro sea más delgado y más bajo en contenido de Al. Por ejemplo, el espesor del recubrimiento puede ser de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 μm , donde el espesor del recubrimiento incluye la zona afectada por el recubrimiento, la zona de difusión y la región del aditivo. En NiAl escasos en Al, el Ni se difunde unas 3-5 veces más rápido que el Al. Esta es la base para el proceso de aluminización hacia fuera. Este fenómeno continúa con el tiempo adicional a la temperatura una vez finalizado el proceso de recubrimiento. En cualquier caso, el mayor flujo de Ni que se difunde hacia el exterior hace que el NiAl se hinche y genera una tensión relacionada con la difusión que contribuye al fenómeno de arrugado observado en muchos recubrimientos de aluminuro. (La mayor contribución de la tensión al arrugado procede del desajuste del coeficiente de expansión térmica entre la aleación γ/γ' y el NiAl β . Pero el fenómeno del hinchamiento también contribuye). Cuanto mayor sea el contenido de Al, más Ni necesita el sustrato para alcanzar el estado estable del contenido atómico de Al de 30-32% y mayor hinchamiento de NiAl. Un recubrimiento de unión más delgado y más bajo en contenido de Al requerirá menos difusión de Ni de la aleación durante la formación del recubrimiento y durante la exposición a la alta temperatura en servicio. Comenzando con un recubrimiento más delgado, y con menor contenido de Al según la invención, permitirá al sistema de recubrimiento alcanzar una concentración de Al del 30-32% (el contenido de Al en estado estable con gamma prima (γ')) con menos transporte de Ni y menos tensión para contribuir al fenómeno de arrugamiento que conduce a descamaciones del TBC tempranas.

40 El tercer cambio es un mayor contenido superficial de Pt en el recubrimiento de unión de la invención. De nuevo, el tiempo de recubrimiento puede alterar esto. El Pt se dispone sobre la superficie del sustrato de aleación antes de la aluminización, como se describe en la patente de EE. UU. 5.788.823. El Pt es sustitutivo con el Ni en las fases γ , γ' y β del sistema Ni-Al. La distribución de Pt en el recubrimiento MDC-150L de producción comercial tiene forma de campana con aproximadamente 1/2 del Pt que se difunde con Ni para formar la capa aditiva del recubrimiento y aproximadamente 1/2 que se difunde en la zona de difusión hacia la aleación.

45 Cuando se reviste con 10 mg/cm² de Pt, los tiempos de recubrimiento de la producción comercial producen un contenido atómico de Pt en la superficie externa del recubrimiento en el intervalo de 4-8%. Al recubrir en tiempos cortos (p. ej., 540 minutos o menos) conforme a la invención, el recubrimiento más fino de la invención produce un mayor contenido de Pt en la superficie externa del recubrimiento de unión. Para obtener los mejores resultados de descamación del TBC (es decir, la prolongación del tiempo de descamación del TBC), el contenido atómico de Pt en la superficie externa del recubrimiento de unión de la invención está en el intervalo de aproximadamente de 10 a aproximadamente 16%, que es mayor debido al menor tiempo (p. ej., 210 minutos o menos de tiempo de recubrimiento) para que el Pt se diluya por difusión de Ni desde el sustrato. Además, si se desea, se puede proporcionar más contenido de Pt en la superficie externa revistiendo con una mayor cantidad de Pt el sustrato antes de la aluminización por CVD.

55 Por último, la deposición conjunta o la deposición secuencial de Hf (y/o Zr) con el Al para formar el recubrimiento permite que Hf (y/o Zr) se incorpore a la fase de recubrimiento externa β (Ni,Pt)Al. Se han informado varias explicaciones de los efectos beneficiosos de los elementos reactivos (Hf, Y, La, Ce, Er) sobre la oxidación del material a base de Ni, además del efecto que el Hf tiene en el tiempo de descamación del TBC. Pero la adición a la fase β (Ni,Pt)Al en niveles significativos también es difícil de lograr en un ambiente de recubrimiento por CVD en paquete o fuera del paquete. En consecuencia, una realización de esta invención es un proceso de CVD modificado

que produce una incorporación sustancial de Hf (y/o Zr) en la fase del recubrimiento externa β (Ni,Pt)Al mediante la formación de una fase μ metaestable (de transición) $\text{Hf}_2\text{Pt}_3\text{Ni}_x$. En este caso, Ni es níquel más otros posibles elementos en el sistema de aleación para proporcionar aleaciones ternarias, cuaternarias o superiores presentes en la fase β (Ni,Pt)Al. Por ejemplo, para Ni, x puede ser 5 cuando solo está presente Ni y es menor que 5 cuando la fase metaestable incluye otros elementos de aleación presentes en el sistema de aleación en la fase de recubrimiento β (Ni,Pt)Al (p. ej., Ni_{5-x} donde x es/son otros elementos de aleación en % atómico presentes en la fase). Cuando se usa revestimiento de Pd en lugar del revestimiento de Pt, otra realización proporciona un proceso de CVD modificado que produce una incorporación sustancial de Hf (y/o Zr) en la fase de recubrimiento β (Ni,Pd)Al mediante la formación de una fase metaestable de HfPdNi_x ternaria o superior fase μ donde x puede ser 4 cuando solo está presente Ni y es menor que 4 cuando la fase ternaria o superior incluye otros elementos de aleación presentes en el sistema de aleación en la fase de recubrimiento de β (Ni,Pd)Al (p. ej., Ni_{4-y} donde y es/son otros elementos de aleación en % atómico presentes en la fase).

Una realización de los recubrimientos de unión de Pt-Al-X conforme a la invención es única porque el recubrimiento de unión incluye una superficie de recubrimiento externa donde el contenido atómico de Pt es de aproximadamente 2 a aproximadamente 16%, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 16%, y donde el contenido atómico de Al es de aproximadamente 31 a aproximadamente 40%, preferiblemente de aproximadamente 35 a aproximadamente 40% atómico y tiene un espesor total del recubrimiento de aproximadamente 25 a aproximadamente 45 μm , típicamente de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 μm , donde el espesor total del recubrimiento incluye la zona afectada del recubrimiento, la zona de difusión y la región β (Ni5Pt)Al del aditivo. Esta realización puede no tener la fase anterior μ presente en la microestructura del recubrimiento en el caso de que el recubrimiento se someta a subsiguientes ciclos de aluminización más largos, p. ej. mayores de 120 minutos, o a exposiciones térmicas posteriores al aluminizado que causan la disolución de la fase metaestable.

Otra realización de los recubrimientos de unión de Pt-Al-X conforme a la invención es única porque el recubrimiento de unión incluye la fase μ en la región media del recubrimiento (p. ej., dentro del medio del 40 al 60% del espesor en el estado del recubrimiento depositado) que se cree que es la posición del revestimiento de Pt antes de la aluminización/revestimiento con hafnio por CVD. La presencia de Pt es crítica para la captación de Hf/Zr del ambiente gas del recubrimiento por CVD y para la capacidad de la fase β (Ni5Pt)Al para mantener niveles significativos de Hf y/o Zr en solución sólida. El recubrimiento de unión conforme a la invención es capaz de aumentar el tiempo de descamación del TBC al menos 2X (dos veces) y potencialmente 3X más que el recubrimiento de producción comercial MDC-150L (ver la patente de EE. UU. US 5.788.823). Con fines de ilustrativos y no de limitación, esta invención se puede poner en práctica usando el mismo equipo de procesado básico que el revestimiento de producción comercial MDC-150L (patente de EE. UU. US 6.793.966 sin precalentador de entrada del gas 52). La práctica de una realización del método de la invención, que implica depositar el Hf antes que el Al para cargar la superficie rica en Pt con Hf antes del depósito de Al, puede mejorar la uniformidad de la deposición de Hf y permitir el uso de otros conductos de distribución del gas de recubrimiento en la práctica de la invención. Además, otro método de la realización de la invención contempla utilizar un generador del gas de recubrimiento por CVD de Hf y fijar la temperatura del recubrimiento por debajo de la temperatura de reacción del activador fuera del paquete para cargar la superficie rica en Pt con Hf5 y luego elevar la temperatura del recubrimiento por encima de la temperatura de reacción del activador para comenzar la aluminización.

El examen de una serie de diagramas de fases proporciona conocimiento sobre el concepto de esta invención. Las Figuras 1 (a) y 1 (b) muestran los diagramas de fases publicados de los sistemas de aleaciones binarias de Pd-Hf y Pt-Zr {Ref: Binary Alloy Phase Diagram 2nd Edition, ASM International, 1990}. La Figura 2 muestra la información publicada del sistema de aleación binario Pt-Hf. En virtud de su ubicación en la Tabla periódica de elementos, el Pd está por encima del Pt y el Zr está por encima del Hf en sus respectivas columnas, estos pares de elementos respectivos tienen propiedades similares. La Figura 1 (a) muestra que a 1080C (grados C), el Pd puede tener un contenido atómico de más de 20% de Hf en solución sólida. De manera similar, la Figura 1 (b) muestra que el Pt puede tener un contenido atómico de más de 20% de Zr en solución sólida. Los datos limitados sobre Pt-Hf sugirieron que el Pt podría tener un contenido atómico de hasta un 10% en solución sólida con la existencia de una fase HfPt_4 . Los diagramas de la Figura 1 no muestran una fase HfPd_4 o HfZr_4 . Por consiguiente, no existe un acuerdo completo entre la información sobre la estabilidad de fase al respecto de la solubilidad máxima en solución sólida del Hf en el Pt. No obstante, los datos sugieren que hay al menos 10% de solubilidad atómica en solución sólida que es más que suficiente para proporcionar dopaje de Hf/Zr de la superficie del recubrimiento de unión en preparación para la formación del recubrimiento de unión y la aplicación del TBC. El dopaje de Hf de 0,05% a 1% en los recubrimientos de unión de (Ni, Pt) Al puede ser suficiente para mejorar el tiempo de descamación del TBC.

La invención usa la alta solubilidad de Hf/Zr en Pt para cargar la superficie de la aleación (sustrato) con Hf/Zr. Al revestir con Pt el sustrato de aleación a base de Ni, la superficie del sustrato es muy rica en Pt y proporciona la oportunidad de que se introduzca Hf/Zr en la superficie rica en Pt a altos niveles dopantes. Para probar este punto, se realizó un experimento de Deposición Química en fase Vapor que utilizó solo gas de recubrimiento HfCl_4 .

El experimento aplicó 10 mg/cm^2 de Pt (patente de EE.UU. US 5.788.823) a la superficie de los testigos de una superaleación monocristalina a base de Ni (CMSX-4®) disponibles comercialmente, de 1 pulgada de diámetro x 0,125 pulgadas de espesor. Los testigos se suspendieron en un reactor de CVD (similar al de la patente de EE.UU. US 6.793.966 sin precalentador de entrada del gas 52). El reactor de CVD se elevó térmicamente a 1080C bajo una

mezcla de gas de $H_2/12,7\%$ en volumen de Ar a 200 torr. Durante la elevación térmica, el revestimiento de Pt y la superaleación de Ni comienzan a interdifundirse. Una vez que el reactor está a 1080C, se alimenta gas HCl al generador de Hf (patentes de EE.UU. US 6.291.014; 6.793.966; y 6.689.422) para crear una mezcla de gas de recubrimiento de $H_2/12,6\%$ en volumen Ar/0,14% en volumen de $HfCl_4$ en la retorta del recubrimiento. La porción de deposición de Hf del ciclo de recubrimiento se mantuvo constante durante 25 minutos. Luego, la retorta se enfrió y las muestras se retiraron para su examen.

La Figura 3a muestra una imagen por retrodispersion, de un microscopio electrónico de barrido y la Figura 3b muestra el perfil de composición del recubrimiento resultante. La formación de una capa rica en números atómicos altos es clara por el fuerte brillo de la superficie cercana. El perfil de la composición, Fig. 3 (b) confirma que la superficie está enriquecida en Hf y que la fase μ $Hf_2Pt_3Ni_x$ está presente antes de cualquier procesado de aluminización. En este caso, Ni_x es níquel más otros posibles elementos de sustrato. En este caso, otros elementos de sustrato en la fase μ son Co, Ta, Cr y Al. Cuando se combinaron, comprendían aproximadamente el 6,5% atómico de la fase.

Se realizó un segundo experimento usando el mismo proceso descrito anteriormente, excepto que la porción solo de Hf se incrementó a 45 minutos y el $HfCl_4$ se incrementó a 0,16% en volumen y el Ar a 15,0% en volumen y también se añadió la porción de $AlCl_3$ después de 45 minutos. La mezcla de gases combinados de $HfCl_4$ y $AlCl_3$ fluyó durante 165 minutos más para un ciclo de recubrimiento total de 210 minutos. La mezcla combinada de gas de recubrimiento comprendía $H_2/13,6\%$ en volumen de Ar/0,15% en volumen de $HfCl_4$ y 0,8% en volumen de $AlCl_3$. Las figuras 4a y 4b muestran el recubrimiento y el perfil de composición de Hf y Pt producido a partir de este proceso. Con la formación adicional de la capa aditiva del procesado del aluminuro por difusión hacia fuera, la fase de recubrimiento β (Ni, Pt) Al se ha formado sobre la fase μ . El Ni y el Pt deben poder transportarse a través de la fase μ y reaccionar con el $AlCl_3$ para formar la fase β . También la fase μ ha cambiado de forma. La superficie exterior irregular de la fase μ (adyacente al revestimiento de Ni) en la Fig. 3a es lisa en la Figura 4a. La superficie interior lisa de la fase μ en la Fig. 3a es irregular en la Figura 4a. La fase μ continua, en la Fig. 3a tiene huecos en la Fig. 4a. Estos cambios sugieren que el Ni, Pt y Hf de la fase μ Fig. 3a están difundiéndose. La superficie externa se está disolviendo y volviendo lisa a medida que se forma la capa aditiva. La superficie interna está creciendo hacia la zona de difusión de una manera irregular. Si las condiciones químicas locales son correctas, la fase μ se disuelve para formar los huecos.

Los experimentos tres y cuatro se realizaron usando el mismo proceso que el experimento 2, excepto que los gases de recubrimiento de Hf y Al se activaron al mismo tiempo una vez que la retorta estaba a 1080C y el gas de recubrimiento se cambió a $H_2/12,6\%$ vol. Ar/0,2 % vol. $AlCl_3/0,14\%$ vol. $HfCl_4$ para el experimento 3 y $H_2/12,6\%$ vol. Ar /0,4 % vol. $AlCl_3/0,14\%$ vol. $HfCl_4$ para el experimento 4. El tiempo total de recubrimiento se mantuvo en 210 minutos para ambos experimentos. Además de los testigos revestidos en Pt, también se añadieron testigos no revestidos en Pt al experimento 4 para comprender la criticidad del Pt en la superficie en dicho proceso. Las Figuras 5 y 6 muestran los recubrimientos resultantes de estos procesados. Las muestras revestidas con Pt tienen características similares a las del experimento 2, mientras que las muestras no revestidas con Pt no tienen fase μ .

También se observa una tendencia general de que, a medida que aumenta el contenido de $AlCl_3$ del gas de recubrimiento, se observa menos de la fase μ . En el experimento 2, inicialmente solo hay Hf disponible y la fase μ es fácilmente visible en la microestructura. A medida que aumenta la disponibilidad de Al en los experimentos 3 y 4, compite con el Hf por la reacción con la superficie modificada con Pt y se observa menos fase μ .

Las muestras remanentes de los experimentos 3 y 4 se trataron térmicamente a 1121 C (2050 F) durante 2 horas en vacío. La Figura 7 ilustra cómo la fase μ inicial se altera con este tratamiento térmico que muestra que la fase μ es metaestable y se disolverá con el tiempo a la temperatura. La fase μ brillante del experimento 3 se reduce a una imagen espectral de una cantidad menor de fase μ después del tratamiento térmico. La cantidad mínima de fase μ en la muestra del experimento 4 se disolvió completamente.

Se llevó a cabo un quinto experimento para mostrar la naturaleza metaestable de la fase μ usando los mismos parámetros que el experimento 4, excepto que el $AlCl_3$ se incrementó a 0,8 % vol. y el tiempo de recubrimiento se extendió a 420 minutos. Como se muestra en la Figura 8, el mayor contenido del gas de recubrimiento $AlCl_3$ y el mayor tiempo de recubrimiento reducen la cantidad de fase μ hasta el punto en que no se puede distinguir.

Un objetivo de la invención es proporcionar un método para añadir Hf (y/o Zr) al recubrimiento de unión (Ni5Pt)-Al. En particular, el enriquecimiento en Hf de la capa aditiva del recubrimiento de unión que forma el óxido crecido térmicamente al cual se ancla el recubrimiento de barrera térmica. El trabajo con sistemas ternarios de Ni-Al-Hf sugiere que existe una solubilidad muy baja del Hf en la fase β de Ni-Al. Sin embargo, el recubrimiento formado en una superaleación de Ni se forma con otros elementos de la superaleación que permiten cambios de solubilidad sutiles. Además, la β -NiAl, baja en Al es una estructura cristalina más defectuosa que permite una mayor solubilidad de otros elementos. La Figura 9 muestra un conjunto de puntos de análisis de una muestra realizada en el experimento 3. Los puntos se dividen en 3 grupos. Los puntos externos están en las regiones del recubrimiento β (Ni5Pt)Al por encima de la fase μ y los puntos interiores están en las regiones del recubrimiento β (Ni5Pt)Al por debajo de la fase μ . El contenido atómico de Hf de las regiones del recubrimiento Al (Ni5Pt)Al internas y externas varía entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,0 %.

Con la capacidad anterior para cargar la superficie rica en Pt con Hf a través de la fase μ , el beneficio final de esta invención es mejorar el tiempo de fall del TBC. Para demostrar esto, un proceso de recubrimiento (MDC-150L) como línea de base y tres versiones del experimento 6 produjeron 156 testigos para ensayos de descamación de recubrimientos de unión. Las tres versiones del experimento 6 usaron los mismos parámetros del ciclo de recubrimiento del experimento 5, excepto el tiempo del gas de recubrimiento. El Experimento 6 A usó 120 minutos, 6B usó 210 minutos y 6C usó 420 minutos, lo mismo que el experimento 5. Para mostrar la importancia del revestimiento de Pt para la carga de Hf, los Experimentos 6 A, 6B y 6C tuvieron 4 testigos sin revestimiento de Pt. Para minimizar el sesgo del ensayo del proceso de deposición del TBC, los testigos se recubrieron de TBC en una serie de experimentos con testigos de los cuatro procesos de recubrimiento de unión en cada uno de los ciclos de recubrimiento de TBC. El TBC (recubrimiento de barrera térmica) que comprende zirconia estabilizada con itria se aplicó siguiendo el proceso descrito en la patente de EE.UU. US 5.716.720.

La Tabla 3 expuesta a continuación es un resumen de los parámetros de procesado experimental para los 6 experimentos (exp.).

El Ensayo Cíclico se realizó en Hornos de Tubo de Lindberg montados verticalmente con un soporte de muestras suspendido que deja caer las muestras en el horno durante el tiempo de exposición y luego las eleva para que se enfríen a casi la temperatura ambiente. El ciclo de ensayo es de 50 minutos en el horno y 10 minutos de enfriamiento. La temperatura del ensayo es 1135 C (2075 grados F). Cada Equipo de Ensayo tiene controladores automatizados para llevar a cabo los ensayos durante todo el día. Antes del inicio de los ensayos y en los tiempos de servicio del horno, el horno se revisa a 1135 C \pm 12 C (2075 grados F \pm 10 F).

Cada ensayo se ejecuta durante 20 ciclos y se deja enfriar antes de reiniciar el contador durante 20 ciclos adicionales. Durante el período de espera de 4 horas, las muestras se inspeccionan en busca de fallos. Después de 100 ciclos, las muestras se retiran de los equipos de ensayo y se mantienen durante el período de retención de 4 horas y se inspeccionan para detectar fallos. En cada caso, el fallo se define como un 20% de la cara del testigo con descamación del TBC.

Hay 4 Equipos de Ensayo con la descripción anterior. Cada soporte de muestras tiene 40 testigos. Dado que solo se pueden probar 40 al mismo tiempo, se añaden testigos adicionales a medida que se retiran testigos con fallo del ensayo.

La Figura 10 muestra los resultados de los ensayos de descamación del TBC de los cuatro recubrimientos de unión. La gráfica es una gráfica de Weibull donde el eje y es el % de Fallo Acumulativo siguiendo la fórmula:

$$\text{Fallo} = (R-0,3)/(N+0,4)*100$$

R = Categoría de Fallo (1, 2, 3, 4, ...)

N = Número Total de Fallos

El eje x son los ciclos de descamación cíclica en el momento de fallo para la categoría de fallo correspondiente.

Cada conjunto de datos tiene una Vida Característica, que es el % de Fallo Acumulativo al 63,2%, y un parámetro de forma, que es la pendiente del conjunto de datos. Para el tiempo de descamación del TBC, la prolongación de la Vida Característica y/o el aumento de la pendiente son cualidades deseables.

De la Figura 10 y la Tabla 2 que se exponen a continuación, está claro que las 3 versiones del Experimento 6 muestran una mejora sustancial con respecto a la línea de base MDC-150L de producción comercial (901 ciclos). El Experimento 6C de mayor tiempo mostró la menor mejora con una vida característica de 2035 ciclos, mientras que los Experimentos 6A y 6B de menor tiempo mostraron vidas características de 2643 y 2674, respectivamente. Las pendientes de las versiones del Experimento 6 no son tan empinadas como la línea de base MDC-150L teniendo el Experimento 6C el más largo la pendiente más pobre. El efecto del tiempo de recubrimiento de unión en el tiempo de descamación del TBC se explica quizás por la pérdida de Hf debido a una mayor difusión de Hf en la superaleación y lejos de la interfaz TBC/TGO, aunque el solicitante no desea ni pretende estar vinculado por ninguna teoría o explicación al respecto. Parece que hay un tiempo de recubrimiento óptimo para lograr el máximo tiempo de descamación del TBC.

La Tabla 2 incluye datos de los Experimentos 6A, 6B y 6C en donde el revestimiento de Pt no se aplicó a un subconjunto de las muestras. Este dato muestra claramente que estas muestras repondieron por debajo de la vida característica de la línea de base MDC-150L, lo que refuerza la necesidad de una superficie rica en Pt para disolver y retener Hf en el recubrimiento de unión.

Los ejemplos anteriores muestran cómo la manipulación de los parámetros del procesado por CVD pueden influir en la concentración y la distribución de Hf en los recubrimientos de unión y, por lo tanto, en el tiempo de descamación del TBC. La metodología del proceso por CVD proporciona grados adicionales de libertad en comparación con el procesado del recubrimiento en paquete o fuera del paquete donde todos los componentes deben introducirse en el ambiente de recubrimiento al mismo tiempo. El procesado por CVD permite controlar cuándo y por cuánto tiempo

está presente cada especie de gas en el ambiente de recubrimiento. Los experimentos anteriores representan una muestra de estas posibilidades y no restringen la invención solo a los mencionados.

Otra realización de la presente invención implica formar el recubrimiento de unión como se describió anteriormente, pero utilizando una cantidad menor de la capa electrodepositada de Pt (o Pd) aplicada antes de la aluminización. Por ejemplo, las realizaciones anteriores de la invención emplearon una capa inicial electrodepositada de Pt de 10 mg/cm² de Pt en la superficie de la muestra. Los siguientes ejemplos emplean varias cantidades menores de la capa de Pt; a saber, sin Pt, capa de 2 mg/cm² Pt, capa de 4 mg/cm² Pt, capa de 6 mg/cm² Pt y de 8 mg/cm² Pt. Estas muestras más el estándar anterior de 10 mg/cm² se aluminizaron luego según el Experimento 6B descrito anteriormente para formar el recubrimiento de unión sobre el sustrato revestido de Pt.

Con referencia a la Figura 11, se proporciona un gráfico de barras que muestra el tiempo de descamación en los ensayos de oxidación cíclica (1135C) de muestras del TBC (como se describió anteriormente) con recubrimientos de unión hechos usando las diferentes cantidades superficiales de la capa de Pt electrodepositada en las muestras antes del recubrimiento de unión (aluminización + revestimiento con hafnio). Las muestras designadas 0 Pt, 2 Pt, 4 Pt, 6 Pt y 8 Pt se comparan con muestras similares designadas 10 Pt y 10 Pt MDC-150L. Las barras grises se recubrieron usando los parámetros del Exp. 6B (aluminización + revestimiento con hafnio) mientras que las barras negras, línea de base MDC-150L, se recubrieron mediante aluminización según la práctica de producción. Se hace observar que 3 muestras no habían fallado en este punto del ensayo.

La Figura 11 revela que a medida que la cantidad de la capa electrodepositada con Pt sobre la superficie de la muestra aumenta de 0 mg/cm² Pt a 10 mg/cm² Pt, el tiempo de descamación mejora sustancialmente, en promedio, en comparación con el tiempo de descamación promedio de las muestras de línea de base MDC-150L recubiertas con TBC. Además, la Figura 11 revela que se puede usar una cantidad menor de capa electrodepositada de Pt y aún así proporcionar un tiempo de descamación que es equivalente o mejor que el tiempo de descamación proporcionado por las muestras MDC-150L recubiertas con TBC representativas de un recubrimiento de producción comercial. Esta realización permite una reducción en la cantidad de Pt (o Pd) usado como resultado de la presencia de Hf y/o Zr en el recubrimiento en una cantidad efectiva para lograr una resistencia a la oxidación sustancialmente equivalente a la del recubrimiento comercial MDC-150L. Esta realización con cantidades reducidas de la capa de Pt se puede emplear para hacer el recubrimiento de unión y, así, lograr una reducción sustancial en el costo de los materiales para hacer el recubrimiento de unión en donde el recubrimiento de unión proporcionará un tiempo de descamación del TBC en ensayos de oxidación cíclica tan bueno o mejor que la del recubrimiento comercial MDC-150L.

TABLA 2

Recubrimiento de Unión	Pt (gm/cms ²)	Vida Característica	Pendiente
MDC-150L	10	901	10,2
Exp 6A	10	2643	6,2
"	0	455	3,0
Exp. 6B	10	2674	6,5
"	0	393	5,1
Ex 6C	10	2035	3,0
"	0	358	10,2

TABLA 3

Exp.	Ciclo	Tiempo	Porcentaje de Volumen de Gas Retorta de Recubrimiento			
			H ₂	AlCl ₃	HfCl ₄	Ar
1	2690	25	85	0	0,17	15,2
2	2335 Hf	45	85	0	0,16	14,9
"	2335 Al+Hf	165	85	0,9	0,15	13,6
3	2209	210	87	0,2	0,14	12,6

ES 2 704 138 T3

4	2229	210	87	0,4	0,14	12,6
5	2414	420	86	0,8	0,14	12,6
6A	2399	120	86	0,8	0,14	12,6
6B	2402	210	86	0,8	0,14	12,6
6C	2414	420	86	0,8	0,14	12,6

Aunque la presente invención ha sido descrita con respecto a ciertas realizaciones ilustrativas, los expertos en la técnica apreciarán que pueden realizarse modificaciones y cambios dentro del alcance de la invención tal como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

1. Un recubrimiento de aluminuro para un componente hecho de una superaleación de níquel, incluyendo el recubrimiento una fase X-Pt/Pd-Ni, en donde la fase comprende X, que es Hf y/o Zr, uno o ambos de Pt/Pd, y Ni, y en donde la fase X-Pt/Pd-Ni está presente en una fase β NiAl del recubrimiento,
- 5 en donde la fase comprende $X_2Pt_3Ni_x$, donde x es 5 o menos, o en donde la fase comprende $XPdNi_x$ donde x es 4 o menos, y
en donde la fase $X_2Pt_3Ni_x$ está presente en la fase β (Ni, Pt)Al, y en donde la fase $XPdNi_x$ está presente en la fase β (Ni, Pd)Al.
- 10 2. El recubrimiento de la reivindicación 1, en donde la fase X-Pt/Pd-Ni está presente y es observable en el estado del recubrimiento depositado.
3. El recubrimiento de la reivindicación 1, en donde la fase X-Pt/Pd-Ni está presente y es observable en el estado del recubrimiento de unión depositado por CVD.
4. El recubrimiento de la reivindicación 1, en donde la fase comprende $X_2Pt_3Ni_x$ donde x es 5 o menos y en donde el recubrimiento tiene una concentración atómica de Pt de 18 % a través de una región de espesor del recubrimiento que se extiende desde un lado al otro de la fase $X_2Pt_3Ni_x$.
- 15 5. El recubrimiento de la reivindicación 4, en donde la fase comprende $X_2Pt_3Ni_x$ donde x es 5 o menos y en donde el recubrimiento tiene una concentración atómica de Al de 31 a 40% en la misma región de espesor que se extiende sobre la fase $X_2Pt_3Ni_x$ desde un lado al otro, y preferiblemente una concentración atómica de Al de 35 a 40%.
- 20 6. El recubrimiento de la reivindicación 4, con una concentración atómica de Hf de 0,25 a 1,0% a través de la misma región de espesor que se extiende sobre la fase $Hf_2Pt_3Ni_x$ desde un lado al otro, y preferiblemente una concentración atómica de Hf de 0,5 a 1,0%.

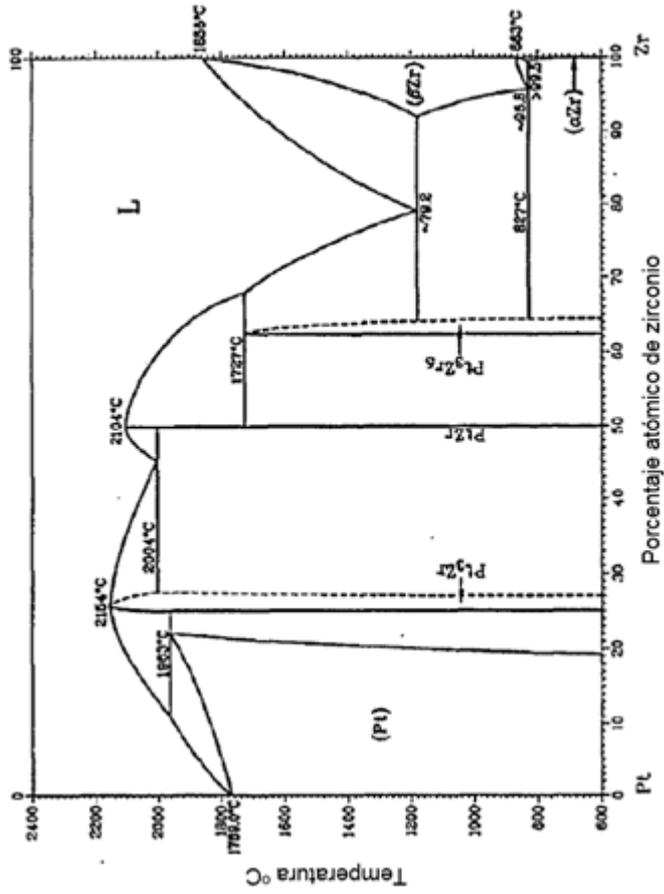


Figura 1 (b)

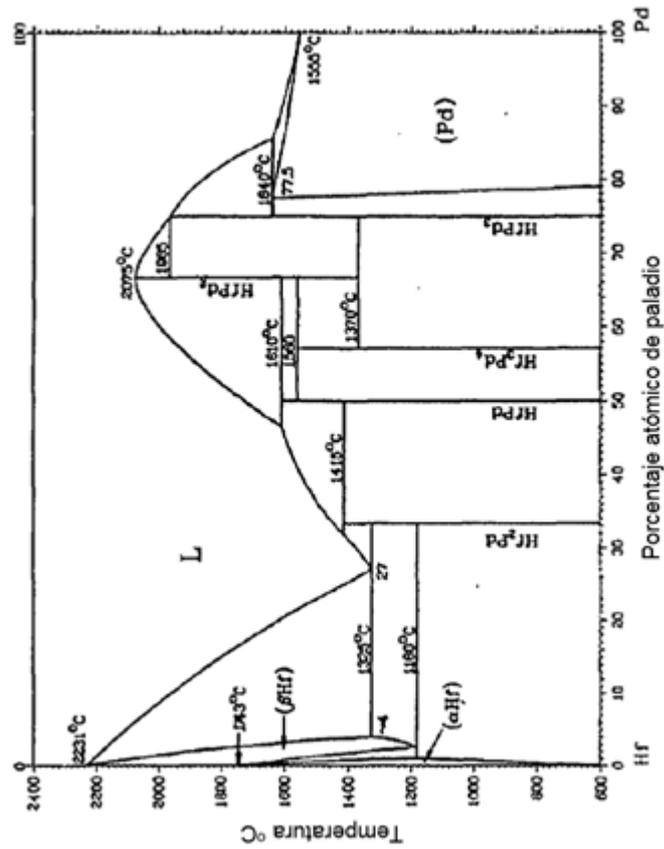


Figura 1 (a)

Hf-Pt (Hafnium-Platinum)

Editor

Hf-Pt Crystal Structure Data

Phase	Composition, at.% Pt	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Pt)	0	cF2	<i>Fm</i> $\bar{3}$ m	A2	W
HfPt ₃ (a)	33.3	cF96	<i>Fd</i> $\bar{3}$ m	A3	Mg
HfPt ₃ (b)	40	U6	<i>I</i> 4/mmm	—	NTT ₃
HfPt ₃ (c)	50	cC8	Cmcm	C15	MoSi ₃
HfPt ₃ (d)	>50	cP2	<i>P</i> $\bar{4}$ 3m	B7	CrB
HfPt ₃ (e)	75	bP16	<i>P</i> 6 ₃ mc	B2	CaCl
HfPt ₃ (f)	77 to 85	cF4	<i>Fm</i> $\bar{3}$ m	Z04	Ni ₃ T
(Pt) + HfPt ₃ (a)	89 to 100	cF4	<i>Fm</i> $\bar{3}$ m	L13	AuCu ₃
(Pt) + HfPt ₃ (b)	89 to 100	cF4	<i>Fm</i> $\bar{3}$ m	A1	Cu

(a) From [58Nev], (b) From [64Ram], (c) From [65Dwil], (d) From [69Dwil], (e) From [71Erd].

[71Erd]: B. Erdman and C. Keller, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7(7), 615-653 (1971).

[77Nes]: P.J. Neescher and W.L. Worrell, *Metal. Trans. A*, 8(3), 503-509 (1977).

No phase diagram is available for the Hf-Pt system, but six intermetallic compounds have been reported. The composition dependence of lattice parameters of alloys quenched from 997 °C indicates that the homogeneity range of cubic HfPt₃ (presumably AuCu₃-type HfPt₃ observed by [71Erd]) is from 77 to 85 at.% Pt; that of (Pt) is from 89 to 100 at.% Pt [77Nes].—H.O.

[66Nes]: M.V. Nevitt and L.H. Schwartz, *Trans. AIME*, 218, 700-702 (1965).

[68Dwi]: A.E. Dwight, *Trans. AIME*, 216, 283-286 (1965).

[64Ram]: A. Rasmussen and K. Schubert, *Z. Metallk.*, 55, 704-710 (1964) in German.

[65Dwi]: A.E. Dwight, R.A. Connor, Jr., and J.W. Downey, *Acta Crystallogr.*, 12, 835-839 (1965).

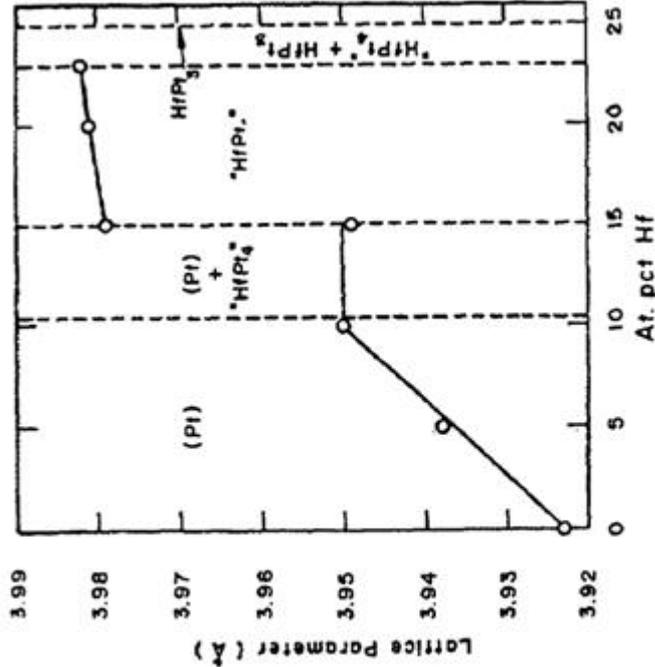


Figure 2

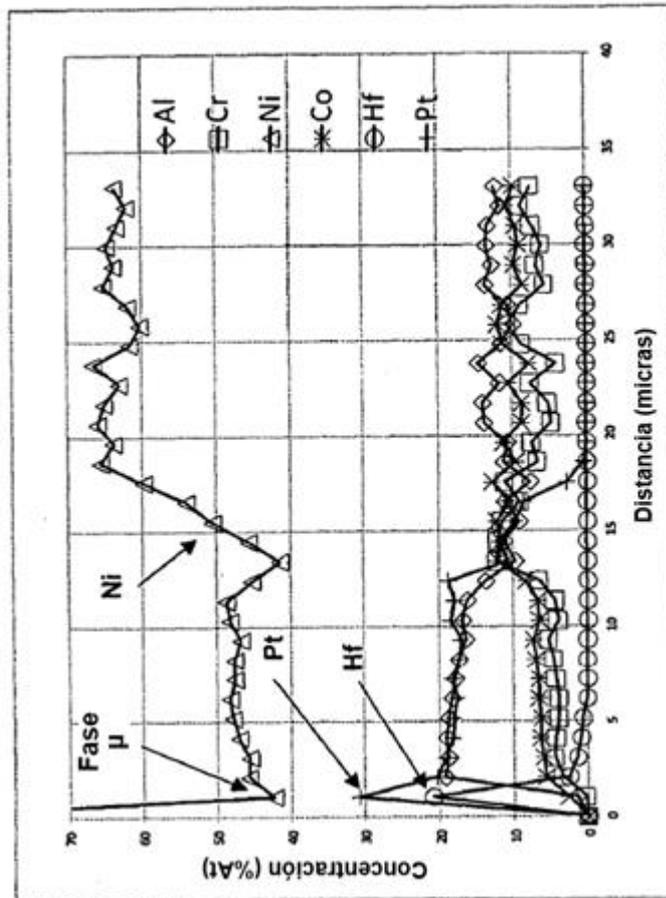


Figura 3 (b)

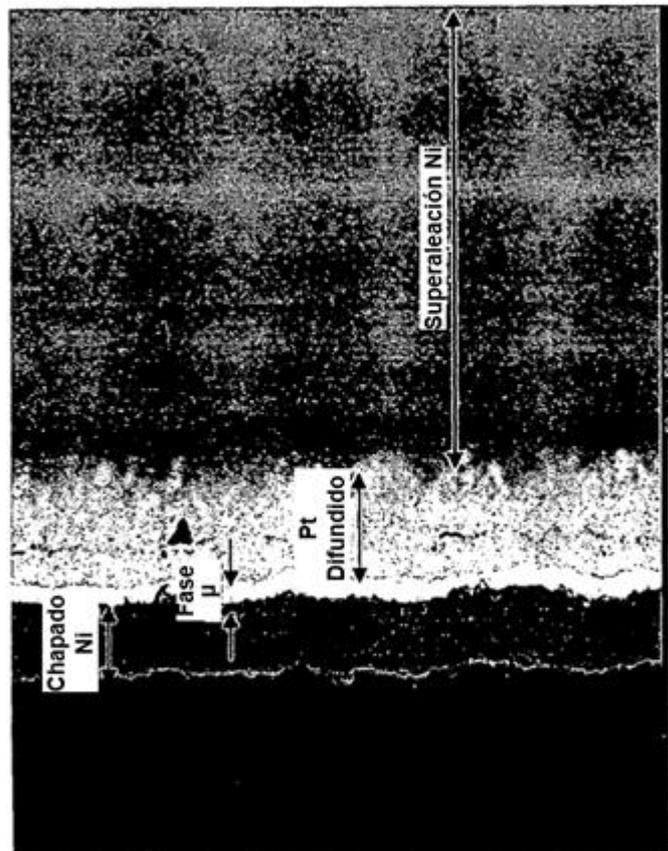


Figura 3 (a)

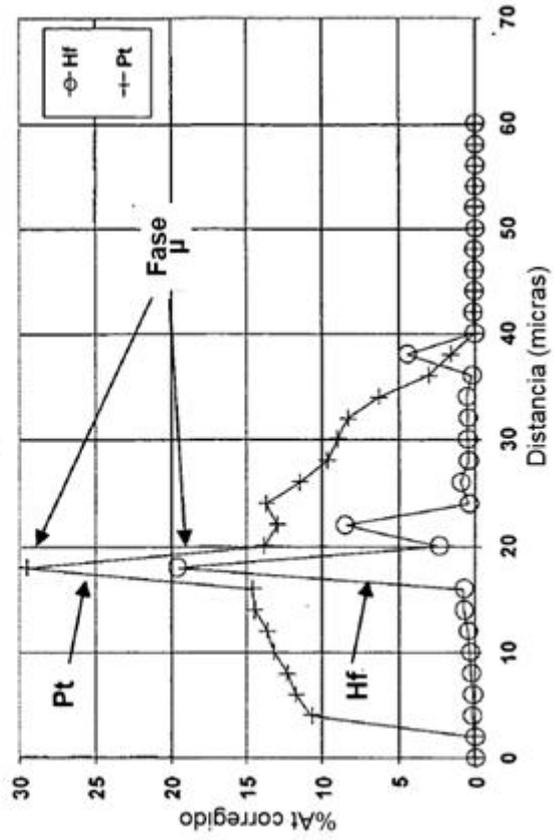
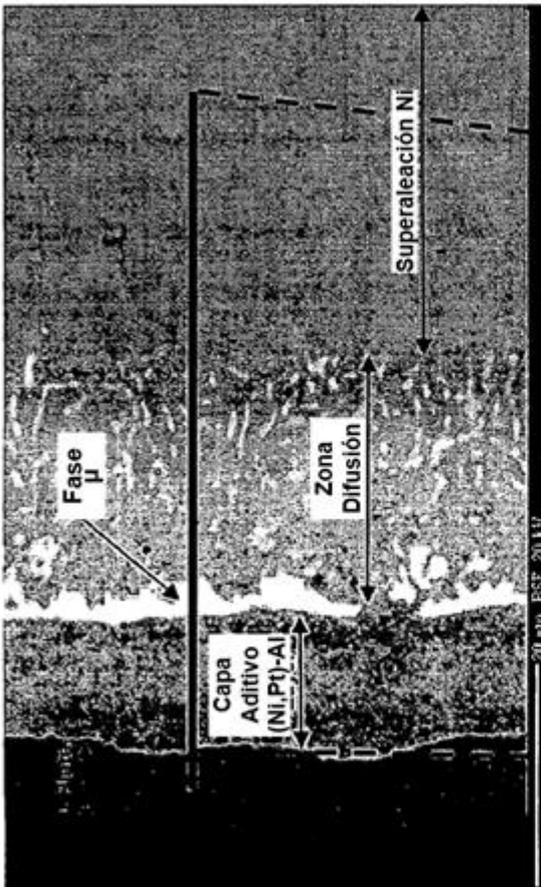


Figura 4 (b)

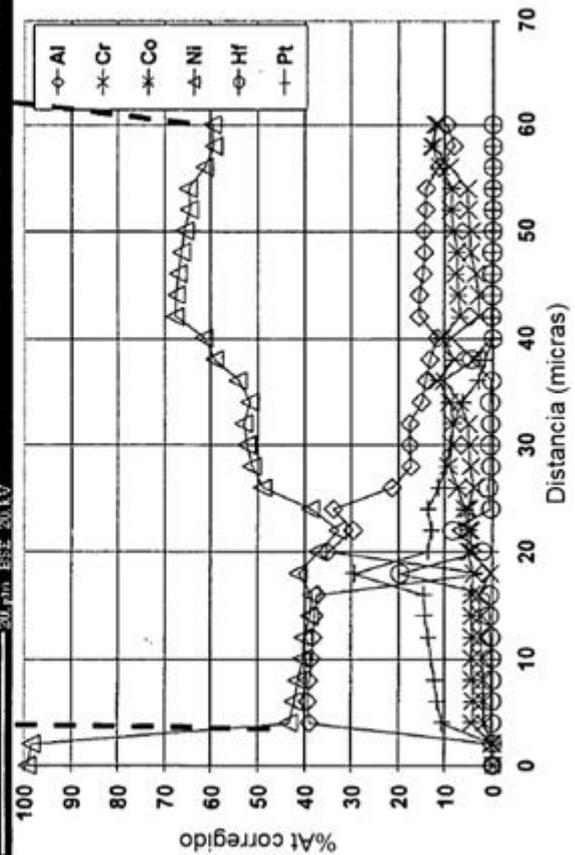


Figura 4 (a)

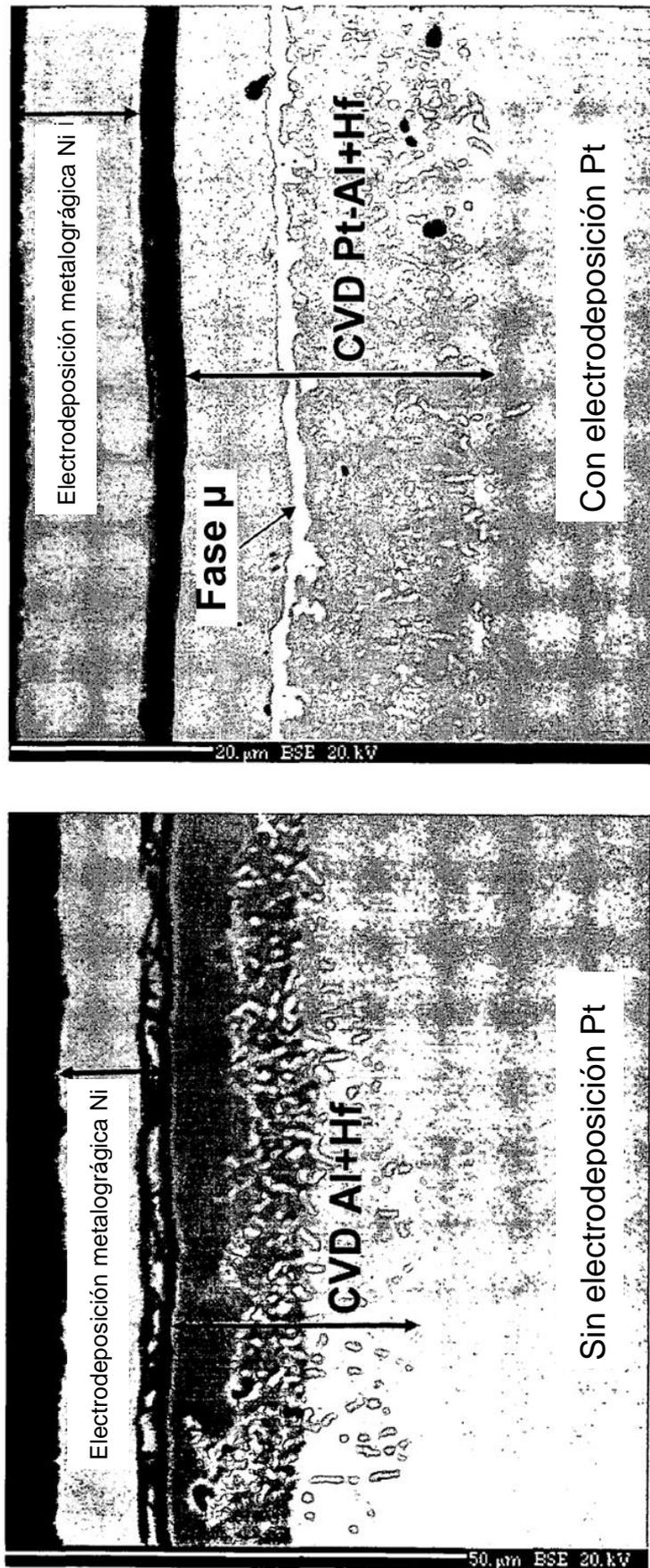


Figura 5

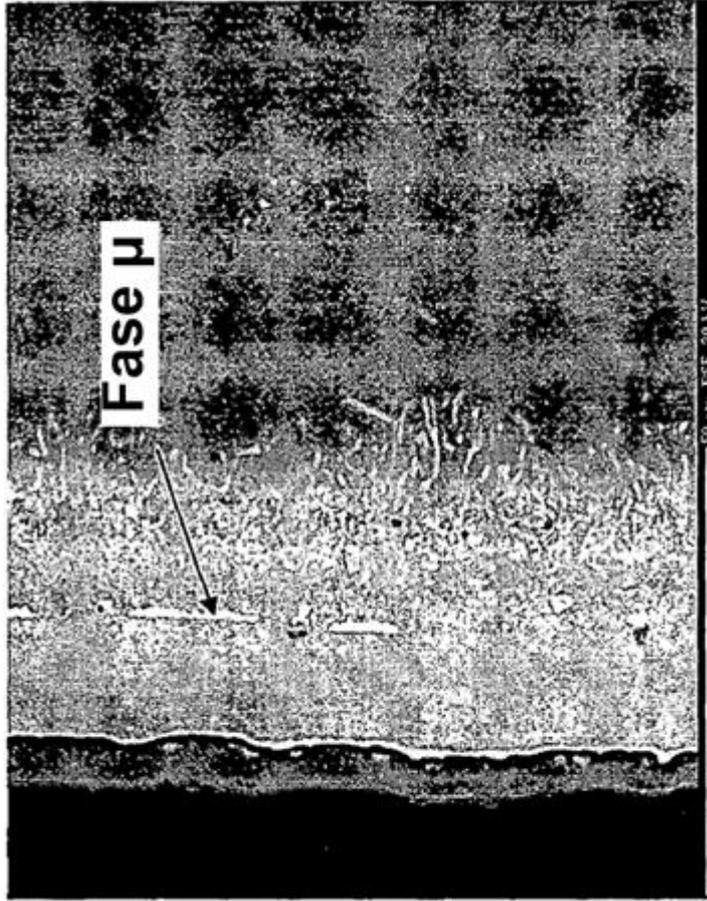


Figura 6

Recubierto

2050F/2h/Vac.

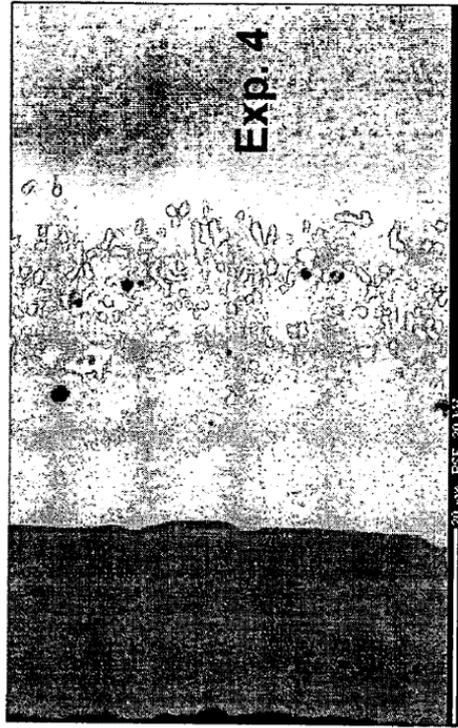
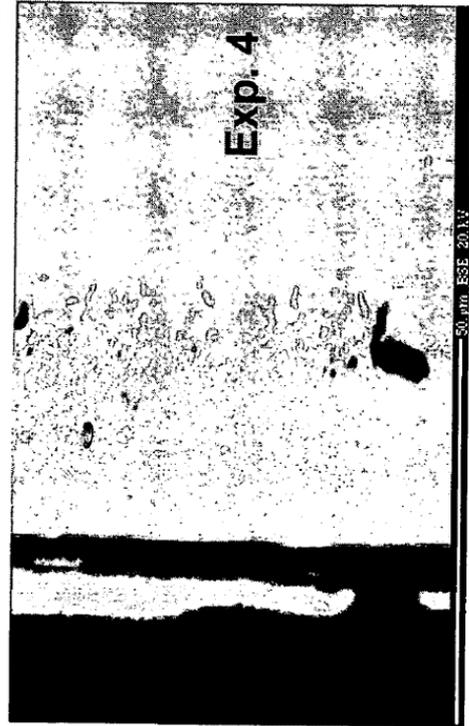
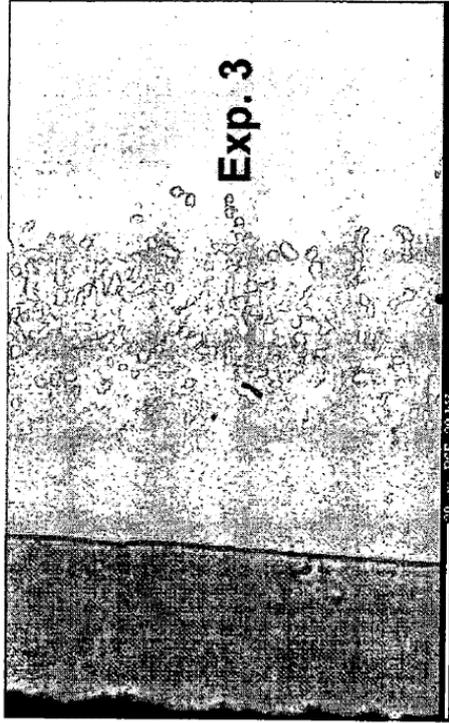


Figura 7

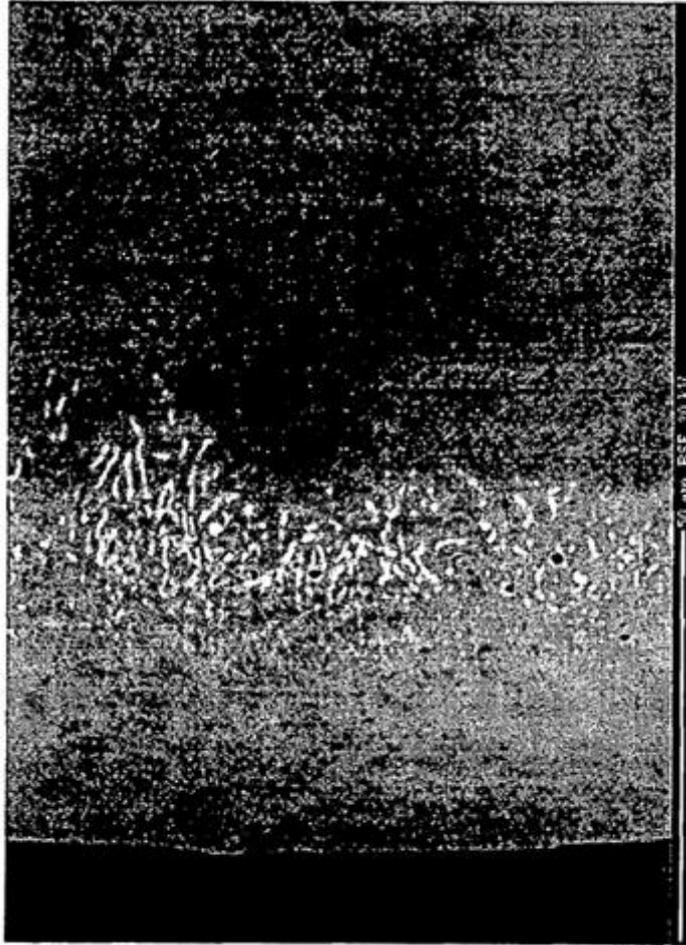


Figura 8



Al%	Hf ₂ Pt ₃ Ni _x Fase μ															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Al	3.1	2.5	4.3	4.4	2.8	3.8	3.6	2.5	38.5	38.8	39.2	39.7	35.8	36.1	35.4	36.8
Ti	0.3	0.2	0.4	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.8	0.8	0.9	0.9
Cr	0.5	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	1.0	2.6	2.3	2.4	2.1	3.8	3.5	3.7	3.6
Fe	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Co	3.7	4.0	3.6	3.1	3.6	3.1	3.2	3.6	3.7	4.1	4.0	3.8	5.1	5.0	5.2	4.8
Ni	39.8	37.9	38.0	37.3	39.2	38.4	37.0	36.1	35.7	35.3	34.8	35.3	33.5	34.1	34.4	34.3
Mo	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
Hf	19.1	19.3	18.7	18.6	19.1	19.5	19.5	22.9	0.8	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0	0.9	0.5
Ta	2.7	2.5	3.1	2.3	3.1	2.2	2.4	2.7	0.3	0.4	0.4	0.4	1.0	0.9	0.9	0.9
W	0.2	1.0	0.0	0.3	0.3	0.2	0.1	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.3	0.4	0.2
Re	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0
Y	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
Si	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.1	0.1
Pt	31.0	31.6	32.1	33.4	31.4	32.6	34.0	30.4	18.0	18.0	18.1	17.8	17.9	18.1	17.9	17.8
Total	100.7	100.3	100.9	100.6	100.7	100.7	100.8	100.6	100.1	100.2	100.2	100.1	100.0	100.0	100.0	100.0

Figura 9

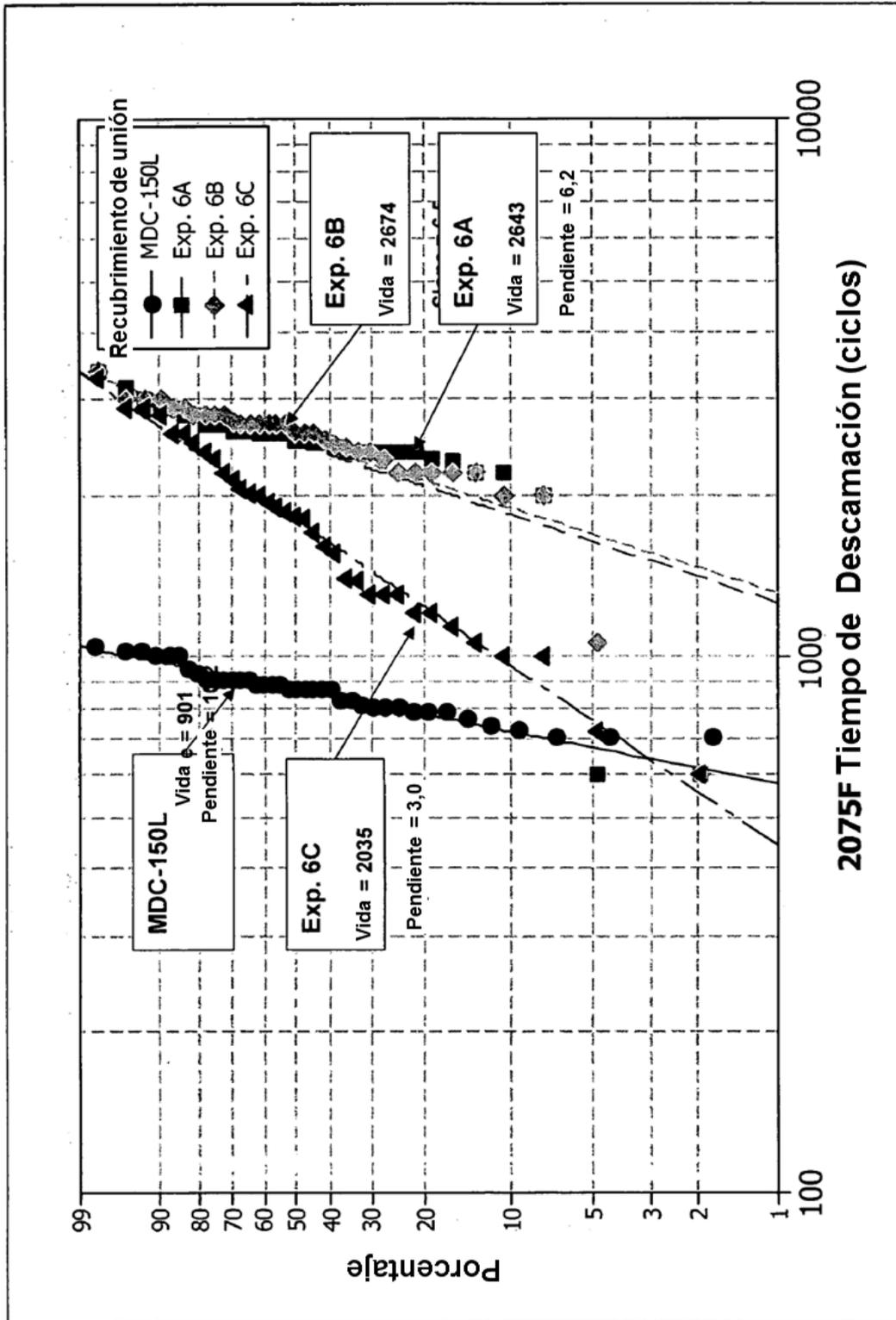


Figura 10

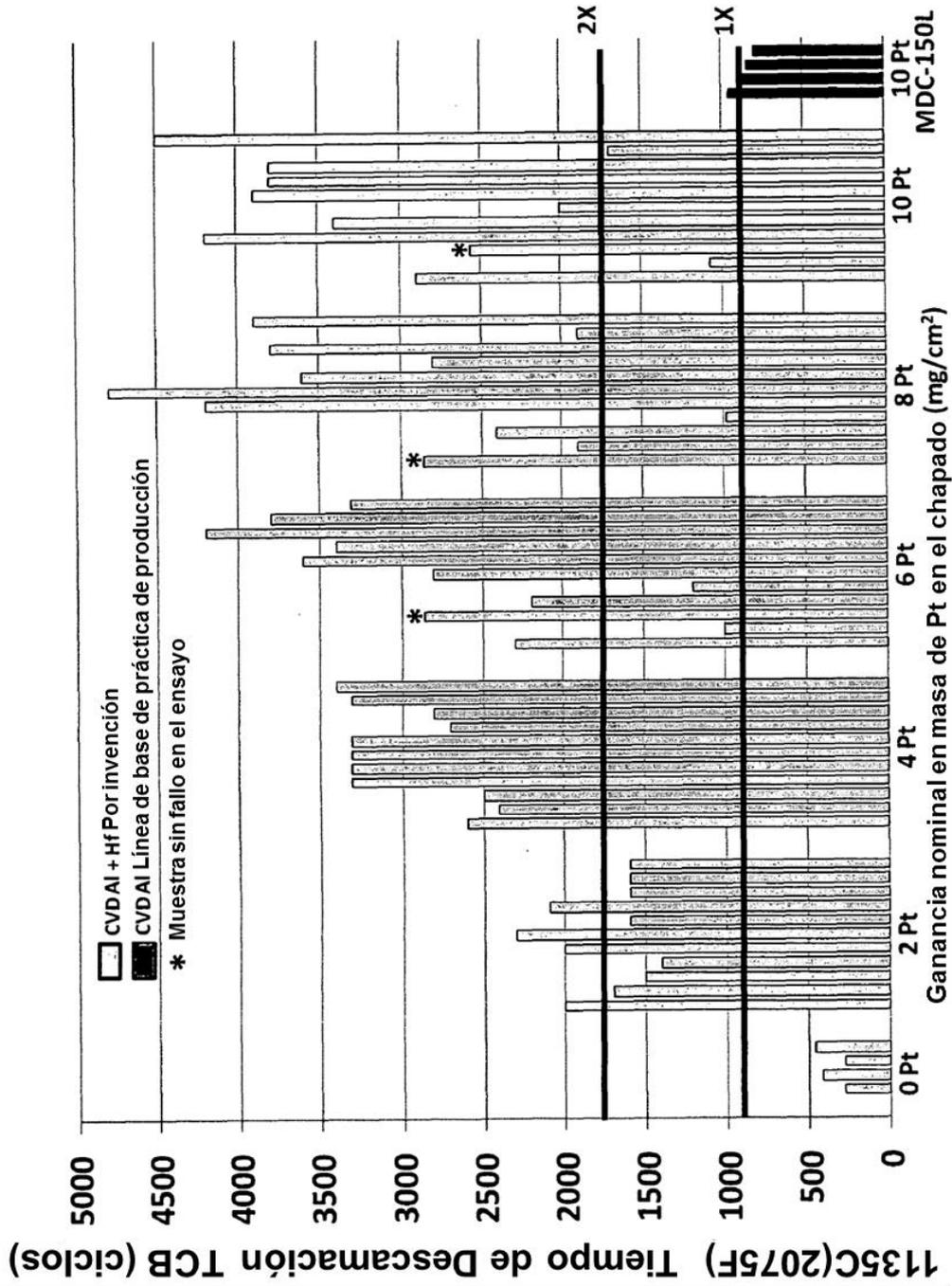


Figura 11