



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0037977

(51)^{2020.01} C23C 16/14; B32B 15/01; C22C 19/07; (13) B
C22C 27/04; C22C 32/00; F01D 5/28;
C23C 16/02; C23C 16/30; C23C 28/02;
C23C 30/00; B32B 15/00; C22C 38/40

(21) 1-2020-02830

(22) 29/10/2018

(86) PCT/GB2018/053124 29/10/2018

(87) WO 2019/086848 09/05/2019

(30) 1718191.8 02/11/2017 GB

(45) 25/12/2023 429

(43) 25/09/2020 390

(73) HARDIDE PLC (GB)

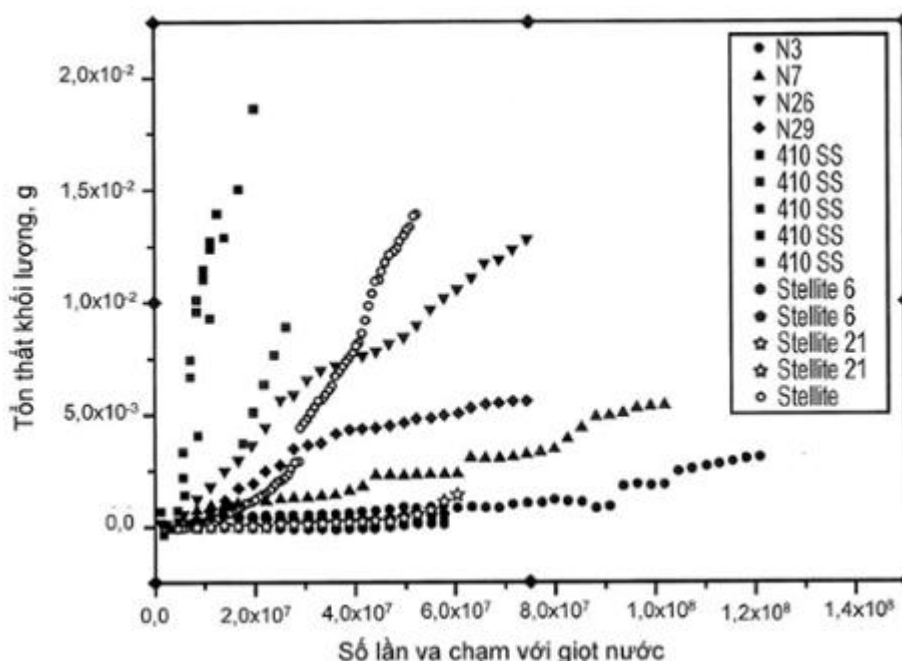
Hardide plc, 9 Longlands Road, Bicester, Oxfordshire, OX26 5AH, United Kingdom

(72) ZHUK, Yuri (GB).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) VẬT LIỆU CHỐNG ĂN MÒN VÀ XÓI MÒN VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT
VẬT LIỆU NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu dùng cho lớp phủ chống ăn mòn và xói mòn do giọt nước, bao gồm vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon có cấu trúc nano về cơ bản là đồng đều mà về cơ bản là không có oxy, ngoại trừ ở các phần bề mặt được tiếp xúc với không khí hoặc ẩm. Lớp phủ theo sáng chế đặc biệt có thể chống lại sự xói mòn do giọt nước khi được phủ lên cánh quạt của tuabin hơi nước hoặc tuabin khí.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến cánh quạt hoặc cánh tuabin được phủ, cụ thể hơn là đến cánh quạt hoặc cánh tuabin của tuabin hơi và tuabin khí được sử dụng để tạo năng lượng và còn đề cập đến cánh quạt và cánh được sử dụng trong bộ phận máy nén nhiệt độ thấp của động cơ máy bay. Các phương án nhất định còn đề cập đến cánh quay, van và các bộ phận khác của bơm được phủ mà có thể bị xói mòn xâm thực trong chất lỏng.

Sáng chế còn đề cập đến lớp phủ được phủ lên phần cánh nâng của cánh quạt tuabin để tăng cường cho bề mặt của nó khả năng chống xói mòn, bao gồm xói mòn bởi va chạm của các giọt nước ở tốc độ cao và cả xói mòn bởi các hạt rắn không phân hủy như cát, bụi và vảy. Lớp phủ được đề xuất có xu hướng bảo vệ cánh quạt chống ăn mòn, và/hoặc chống tác động kết hợp của sự xói mòn và ăn mòn. Lớp phủ được đề xuất cũng có thể tạo tính chống xâm thực, đặc biệt là đối với các bộ phận như cánh quay và van của bơm mà tiếp xúc với các dòng chất lỏng.

Sáng chế còn đề cập đến quy trình lắng đọng hơi hóa học (chemical vapour deposition: CVD) được phát triển để sản xuất lớp phủ nêu trên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các cánh quạt tuabin là các bộ phận quan trọng của tuabin hơi và tuabin khí được sử dụng rộng rãi để tạo ra điện, và của động cơ tuabin máy bay. Chúng là các bộ phận được xử lý công nghệ cao thường được sản xuất bằng cách sử dụng các vật liệu tiên tiến. Để đạt được hiệu suất khí động lực tối ưu, các tuabin thường có hình dạng cánh máy bay và độ nhẵn bề mặt tối ưu. Trong quá trình vận hành tuabin, các cánh quạt thường chuyển động ở tốc độ gần bằng hoặc vượt quá tốc độ âm thanh, và tiếp xúc với sự xói mòn từ các va chạm của hạt rắn và giọt nước có tốc độ cao, mà dẫn đến sự thô nhám của bề mặt cánh quạt tuabin và sự tăng đáng kể lực cản và sự tổn thất hiệu suất tuabin.

Một số chế độ vận hành tuabin khí sử dụng nước được nạp vào dòng khí ở cửa vào tuabin để gia tăng lưu lượng và cải thiện hiệu suất tuabin. Sự tạo mù nước đôi khi được sử dụng để làm sạch cặn tích tụ trên các cánh quạt. Các giọt nước từ sự phun mù này va chạm vào các cạnh trước của bốn đến năm hàng thứ nhất của cánh quạt tuabin và

có thể làm phát sinh sự xói mòn do giọt nước (water droplet erosion: WDE), chủ yếu trên các cạnh trước của các cánh quạt, làm cho các bề mặt cánh quạt trở nên nhám và gia tăng sự ma sát cánh quạt và tăng lực cản.

Trong tuabin hơi nước, sự giãn nở nhanh chóng của hơi nước dẫn đến sự ngưng tụ nước về hướng các hàng cuối cùng của tuabin. Các giọt nước ngưng tụ có thể tích tụ trên các bề mặt cánh tĩnh của tuabin tạo thành các giọt lớn hơn mà có thể va chạm vào các cạnh trước của các cánh quạt quay, do đó gây ra hiện tượng WDE. Điều này đặc biệt là vấn đề khi gần với các đầu mút của các cánh quạt quay tại đó tốc độ va chạm là tối đa. WDE được xem như là điều không thể tránh được trong các điều kiện vận hành hơi nước của tuabin hơi nước.

Các cơ chế WDE không được hiểu hoàn toàn, và bao gồm nhiều yếu tố: các va chạm của giọt nước ở tốc độ cao dẫn đến sự biến dạng của vật liệu làm cánh quạt, sự phun tia nước tốc độ cao, các sóng kích động trong chất lỏng và các sóng ứng suất trong kim loại, các bọt xâm thực trong chất lỏng, và sự xâm nhập thủy lực. Trong một số điều kiện vận hành tuabin, các yếu tố cơ học này cũng có thể được gia tăng bằng các tác động hóa học và ăn mòn. Do bản chất khác biệt của các va chạm, bề mặt kim loại được tiếp xúc với các điều kiện môi trường dẫn đến việc bắt đầu nứt do mỏi, sự lan truyền và giao cắt, mà có thể dẫn đến tăng sự tổn thất vật liệu cánh quạt. Đáp ứng của bề mặt chất rắn đối với các va chạm của giọt nước là có tính chất xung và được xác định bằng đặc tính động lực thay vì đặc tính cơ học tĩnh. Phản ứng của bề mặt kim loại đối với WDE thay đổi theo thời gian, bắt đầu bằng giai đoạn ủ ban đầu khi bề mặt kim loại trải qua sự biến dạng, sự tăng bền cơ học, sự đưa vào các khuyết tật như sự biến vị, sự hình thành song tinh, sự bắt đầu nứt và sự hóa nhám bề mặt mà không có sự tổn thất vật liệu. Giai đoạn này thường tác động lên lớp có độ dày 30 đến 50 μm ngoài cùng của kim loại. Sau giai đoạn này là giai đoạn tăng tốc xói mòn khi sự loại bỏ vật liệu được tăng tốc do sự lan truyền của các vết nứt và các giao cắt trên bề mặt dẫn đến sự tổn thất các hạt vật liệu, sự phun tia nước ở bên với vận tốc cao gấp nhiều lần so với vận tốc va chạm của giọt nước, và làm loại bỏ các chỗ lồi lõm và vật liệu biến dạng bằng tác động xé rách. Dấu hiệu phân biệt của WDE là ở chỗ bề mặt kim loại bị xói mòn trở nên rất nhám. Các giọt nước tốc độ cao va chạm trên vết nứt hoặc lỗ đã tồn tại trước có thể làm mở rộng vết nứt hoặc lỗ này và dẫn đến sự đào đường hầm và sự chuyển vị trên bề mặt kim loại do sự phun tia nước và sự xâm nhập thủy lực. Sau một thời gian, tốc độ xói mòn đạt đến tối đa và tốc

độ WDE bắt đầu giảm trong giai đoạn giảm tốc/suy yếu, có thể do tác dụng làm ẩm của đệm nước còn lại trong các lỗ và các khoang sâu được tạo thành trong bề mặt kim loại, nhưng thậm chí ở giai đoạn này sự xói mòn vẫn tiếp tục, mặc dù ở tốc độ chậm hơn. Một số lớp phủ hoặc vật liệu giòn không thể hiện giai đoạn giảm tốc/suy yếu WDE này và thay vào đó chúng trải qua sự tăng tốc độ xói mòn dẫn đến cái gọi là giai đoạn thâm khốc, tại đó lớp phủ hoặc vật liệu hoàn toàn bị hỏng.

Các vật liệu khác bị tác động bởi WDE ở các mức độ khác nhau, và theo các cách khác nhau. Ví dụ, bề mặt của vật liệu mềm dẻo sẽ bị biến dạng dẻo bởi các va chạm tạo thành các chỗ lõm, xung quanh nó các cạnh trồi lên và các chỗ lõm có thể được loại bỏ bằng tác động cắt của sự phun tia nước ở bên với tốc độ cao. Mặt khác, các vật liệu giòn, cứng hơn còn có xu hướng tạo thành các chỗ nứt và các vết nứt gãy do mỏi sau khi lặp lại các va chạm nhiều lần. Các vật liệu với cấu trúc không đồng nhất, như các lớp phủ phun nhiệt bao gồm các hạt cacbua vonfram trong chất nền kim loại coban, có xu hướng là bị hư hỏng bắt đầu ở các điểm yếu hoặc các bộ phận yếu hơn. Lỗ xộp, thể bao yếu về mặt cơ học và các khuyết tật trong lớp bề mặt vật liệu có thể trở thành các yếu tố tập trung ứng suất khi các vết nứt dưới bề mặt có thể bắt đầu. Nồng độ cao hơn của lỗ xộp, thể bao và khuyết tật trong lớp bề mặt của vật liệu có thể làm tăng tốc giai đoạn ủ và bắt đầu tổn thất vật liệu, làm cho các vật liệu này ít có khả năng chống lại WDE. Sự giảm WDE của vật liệu ở các giai đoạn khác nhau được cho là có thể liên quan đến tất cả hoặc hầu hết các cơ chế nêu trên. Do tính phức tạp của quy trình WDE, không có giả thuyết thống nhất về sự phát triển WDE và không có cách tiếp cận chung để dự báo khả năng chống chịu của vật liệu đối với WDE hoặc để phát triển các vật liệu mà có thể bảo vệ chống lại WDE. Mặc dù có các nghiên cứu chuyên sâu trong lĩnh vực này, sự phát triển phương pháp phổ quát để bảo vệ chống lại WDE dường như là bất khả thi. Chỉ có một số quy tắc thực nghiệm mà phù hợp với một số loại vật liệu này nhưng không phù hợp với các loại vật liệu khác. Không có thông số về vật liệu riêng lẻ mà mô tả một cách đáng tin cậy đặc điểm khả năng của vật liệu chống WDE.

Một yếu tố mà thường được xem là quan trọng nhất là độ cứng. Độ cứng của vật liệu thường được xem là có tác dụng mạnh đối với sự chống xói mòn WDE: đối với các vật liệu tương tự nhau, khả năng chống xói mòn được cho là tỷ lệ với cường độ thứ 2 hoặc thứ 2,5 của số độ cứng Vickers [Heymann, F. J.; "Toward Quantitative Prediction of Liquid Impact Erosion"; STP 474; ASTM; 1970; pp. 212-248].

Các nguyên tố tạo hợp kim trong thép và các hợp kim của các kim loại khác, cũng như các vi cấu trúc của các hợp kim này, được xem như là các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng chống WDE của chúng. Các hợp kim coban-crom-vonfram như Stellite® đã được phát hiện là có khả năng chống WDE, và điều này thường được xem là do vi cấu trúc của chúng.

Sự ăn mòn có thể tác động đến các bề mặt của cánh quạt tuabin, và khi kết hợp với WDE và/hoặc với sự xói mòn hạt rắn, sự ăn mòn và xói mòn có thể có sự hiệp đồng nhất định khi lớp oxit bề mặt bị động có trên nhiều hợp kim bị mất đi do sự xói mòn, do đó làm tăng tốc sự ăn mòn. Sự ăn mòn có thể là vấn đề đối với các tuabin được lắp đặt ở gần các vùng bờ biển tại đó các hạt muối và/hoặc các giọt nước muối là có trong không khí. Các chất phụ gia hoặc các tạp chất từ nước được cấp có thể cô đặc trong cái gọi là “các phần ngưng sớm”, dẫn đến sự hư hỏng đáng kể do ăn mòn và sự nứt gãy do ứng suất-ăn mòn của các bộ phận tuabin. Ví dụ, sự phân hủy do nhiệt đối với etanolamin ETA được sử dụng làm chất điều chỉnh độ pH và chất tạo chelat có thể sản xuất ra các axit hữu cơ ăn mòn.

Các lớp phủ được sử dụng rộng rãi trên các cánh quạt, các cánh của tuabin và các bộ phận khác. Có một vài loại lớp phủ, mỗi loại hướng đến một vấn đề riêng:

- i) lớp phủ chắn nhiệt được áp dụng cho các cánh quạt vùng nóng để cho phép tuabin hoạt động ở nhiệt độ cao hơn một cách hiệu quả hơn,
- ii) lớp phủ mài mòn được áp dụng cho các đầu cánh quạt để chia cắt vật bao phủ có thể mài mòn để tạo thành hệ kín không khí/khí,
- iii) lớp phủ chống ăn mòn được áp dụng để ngăn ngừa sự ăn mòn các cánh quạt, và
- iv) lớp phủ chống xói mòn.

Các lớp phủ được phát triển để giải quyết vấn đề i) và ii) thường không hiệu quả khi nhắm đến các vấn đề iii) và iv) do bản chất khác nhau của các lớp phủ.

Sáng chế đặc biệt hướng đến các lớp phủ thuộc các loại iii) và iv), được thiết kế để cải thiện khả năng chống xói mòn của các bộ phận của tuabin (cả xói mòn do giọt nước và xói mòn do hạt rắn), và cả khả năng chống ăn mòn.

US 2012/0125980 (WO 2011/009430) mô tả phương pháp phủ cánh quạt tuabin bằng hợp kim Co-Cr, trong đó lớp phủ đắp cứng bề mặt được tạo ra riêng rẽ và sau đó

được kết gắn vào bề mặt bộ phận trong quy trình hàn nhiệt độ cao. Các hợp kim Co-Cr như Stellite 6 và Stellite 21 ở dạng vật liệu khối thực sự đã thể hiện tính chống WDE tuyệt vời. Tuy nhiên, việc sử dụng chúng làm lớp phủ đắp cứng bề mặt bảo vệ bằng cách hàn hoặc hàn cứng làm phát sinh một số khó khăn. Trong quá trình vận hành tuabin, hợp kim hàn có thể bị tấn công do sự ăn mòn, bao gồm sự ăn mòn lưỡng kim khả dĩ hoặc trong một số trường hợp ăn mòn kẽ. Các ứng suất dư trong mỗi hàn cứng và các ứng suất cơ học khác có thể còn làm yếu thêm độ bền của mỗi hàn cứng trong quá trình vận hành tuabin. Một số thiết kế cánh quạt tuabin cho phép sự biến dạng các cánh quạt do xoắn trong quá trình vận hành do lực cơ học, điều này bổ sung thêm các ứng suất cho mỗi hàn giữa thép nền và lớp phủ đắp cứng bề mặt Co-Cr. Theo thời gian, các yếu tố này có thể dẫn đến việc lớp phủ đắp cứng bề mặt tách ra khỏi thân cánh quạt. Trong quá trình vận hành tuabin, các cánh quạt thường di chuyển ở tốc độ gần với hoặc trong một số trường hợp vượt quá tốc độ âm thanh, và sự tách rời của các mẫu cứng, nặng của lớp phủ đắp cứng bề mặt có thể làm tuabin bị hư hại nặng.

Các phương pháp như che phủ laze và phun nhiệt đôi khi được sử dụng để phủ lớp hợp kim Co-Cr mỏng hơn. Tuy nhiên, các phương pháp này có thể tạo các ứng suất chịu kéo trong lớp này mà theo thời gian có thể dẫn đến sự nứt gãy. Các vết nứt và các vết nứt siêu nhỏ trên bề mặt có thể trở thành các yếu tố tập trung ứng suất, ảnh hưởng tiêu cực đến tính chất môi của các cánh quạt tuabin, tính chất này là quan trọng đối với độ bền của các bộ phận chịu ứng suất di chuyển nhanh này.

US 2010/0266409 (WO 2007/101465) bộc lộ lớp phủ chắn nhiệt được sử dụng cho các cánh quạt tuabin. Cánh quạt rỗng, được làm nguội từ bên trong của tuabin khí được phủ bằng lớp liên kết trên cơ sở MCrAlY và lớp chắn nhiệt gồm của ziriconi oxit trên mặt phía ngoài của cánh quạt, và lớp phủ bên trong chứa lớp khuếch tán Cr.

US 2016/0312622 mô tả quy trình sản xuất lớp phủ hai lớp với lớp liên kết được làm từ MCrAlX; trong đó M là ít nhất một nguyên tố được chọn từ nhóm bao gồm sắt (Fe), coban (Co), niken (Ni), X là nguyên tố hoạt tính và là chữ viết tắt của ytri (Y) và/hoặc silic, scandi (Sc) và/hoặc ít nhất một nguyên tố đất hiếm, hoặc hafni. Độ dày lớp liên kết nằm trong khoảng từ 20 μm đến 50 μm . Lớp phủ chắn nhiệt được tạo ra trên bề mặt của lớp liên kết bằng phương pháp lắng đọng hơi vật lý chùm electron (electron beam physical vapor deposition: EB-PVD), và chứa, ví dụ, ZrO_2 , Y_2O_3 — ZrO_2 . Nói cách

khác, sự không ổn định, một phần không ổn định hoặc hoàn toàn không ổn định bởi ytri oxit và/hoặc canxi oxit và/hoặc magie oxit cũng có thể có mặt trên MCrAlX. Sau đó lớp phủ hai lớp có thể được tạo ra bằng cách nóng chảy laze chọn lọc với đường ống dẫn của hệ làm mát kết nối.

RU 2588973 bộc lộ việc sản xuất lớp phủ chắn nhiệt bằng cách phun xạ plasma lớp phủ ziriconi oxit được ổn định hóa bằng ytri trên bề mặt đã được chuẩn bị của các phần làm từ hợp kim trên cơ sở niken. Lớp phủ có thể được cung cấp lớp chuyển tiếp gradient bằng cách dùng hai manhetron.

Các công bố nêu trên tập trung vào lớp phủ chắn nhiệt. Các tính chất cách nhiệt của lớp phủ chắn nhiệt được xác định bằng lớp gốm với độ dẫn nhiệt thấp, mà đại diện cho màng ngăn thực tế chống lại dòng nhiệt. Lớp phủ chắn nhiệt được sử dụng trên các cánh quạt tuabin ở phần nhiệt độ cao của tuabin khí. Việc sử dụng các lớp phủ này cho phép nhiệt độ vận hành của tuabin được gia tăng, do đó làm cải thiện hiệu suất. Các lớp phủ chắn nhiệt gồm là các vật liệu cải tiến được thiết kế để có sự kết hợp các tính chất đặc biệt, như: độ dẫn nhiệt thấp, điểm nóng chảy, thành phần pha và độ bền hóa học cao, khớp các hệ số giãn nở nhiệt đối với tất cả các lớp phủ, khả năng chống oxy hóa và sự mỏi nhiệt cao. Các vật liệu này thường giòn và không mạnh về mặt cơ học, và do đó chúng không có các tính chất chống xói mòn. Ngoài ra, vì các cánh quạt được phủ chắn nhiệt vận hành trong phần nhiệt độ cao của tuabin khí, thường ở nhiệt độ từ 1000°C đến 1600°C, sự xói mòn do giọt nước không phải là vấn đề vì sẽ không tồn tại các giọt nước ở nhiệt độ này. Do đó, sự chống WDE là không cần thiết.

US 2017/0009591 bộc lộ các cánh quạt hoặc cánh máy nén mà bao gồm hợp kim kim loại có vùng khuếch tán nhôm trên bề mặt của nền cánh quạt hoặc cánh với độ dày từ 10 đến 30 μm . Các cánh quạt hoặc cánh máy nén có lớp phủ vật liệu cứng mà chứa TiN, TiAlN, AlTiN, CrN làm lớp đơn hoặc gồm nhiều lớp, thường được sản xuất bằng phương pháp lắng đọng hơi vật lý (physical vapour deposition-PVD). Lớp phủ vật liệu cứng này có khả năng chống xói mòn, và lớp khuếch tán nhôm có khả năng bảo vệ chống ăn mòn ăn mòn. Tuy nhiên, các lớp phủ PVD cứng thường khá mỏng, độ dày chỉ từ 3 đến 4 μm , và không có khả năng chống xói mòn đủ.

US 6800383 và US 8043692 mô tả các lớp phủ được phát triển thành lớp phủ chống mòn để dùng cho các phần kim loại. Cấu trúc và các tính chất cơ học của các lớp

phủ này không được xem là tối ưu để bảo vệ cánh quạt tuabin chống lại WDE và sự tấn công kết hợp xói mòn/ăn mòn.

US 6800383 mô tả các lớp phủ chủ yếu gồm vonfram cacbua pha đơn, các hỗn hợp của chúng, cũng như các hỗn hợp với cacbon và với vonfram kim loại, ví dụ: WC+C, WC, WC+W₂C, W₂C, W₂C+W₃C, W₂C+W₁₂C, W₂C+W₃C+W₁₂C, W₃C, W₃C+W₁₂C, W₁₂C, WC+W, W₂C+W, W₃C+W, W₁₂C+W, W₃C+W₁₂C+W. Trong tất cả các trường hợp này, US 6800383 mô tả chế phẩm trên cơ sở vonfram cacbua làm pha chính, với vonfram là tạp chất trộn lẫn, như được chứng minh bằng việc phân tích nhiễu xạ tia X. Các chế phẩm vonfram cacbua này có độ cứng cao, lên đến 3500kg/mm². Hàm lượng cacbon trong các vật liệu phủ này có thể lên đến 15% khối lượng và hàm lượng flo lên đến 0,5% khối lượng. Giống như hầu hết các cabua khác, các vật liệu này khá giòn và chịu ứng suất cao về mặt cơ học. Hỗn hợp của các pha khác nhau được sản xuất bằng phương pháp này có xu hướng có ứng suất dư rất cao. Hỗn hợp của cacbon yếu về mặt cơ học và các cacbua giòn W₃C và W₁₂C có thể làm giảm độ bền chống gãy và khả năng chống va chạm của lớp phủ, các tính chất này là quan trọng đối với khả năng chống xói mòn. Các lớp phủ này có thể chứa lượng dư flo, lên đến 0,5% khối lượng, mà có thể là có hại đối với tính chất bám dính và bảo vệ của lớp phủ, đặc biệt là nếu các vật được phủ được sử dụng với sự có mặt của nước hoặc của oxy như trong trường hợp cánh quạt dùng cho các tuabin hơi và khí.

US 8043692 mô tả vonfram được tạo hợp kim với cacbon với lượng từ 0,01% khối lượng đến 0,97% khối lượng và còn được tạo hợp kim với flo với lượng từ 0,001% khối lượng đến 0,4% khối lượng. Vật liệu có độ cứng cao đến 2000 Hv, trong một số trường hợp đến 2200 Hv, điều này là quan trọng đối với khả năng chống mòn, nhưng độ cứng cao này bất ngờ được phát hiện là có hại đối với khả năng chống xói mòn và đặc biệt là đối với khả năng chống WDE. Quy trình được mô tả trong US 8043692 không kiểm soát hoặc ngăn ngừa sự có mặt của oxy hoặc nước trong khoang phủ, hoặc được hấp thụ trên các phần được phủ hoặc có mặt trong các khí tiền chất. Thực tế là thậm chí các vết oxy và nước trong khoang xử lý CVD cũng có thể tác động đến các tính chất của lớp phủ, các tác động này mới chỉ được phát hiện bởi người nộp đơn sáng chế. Hydro công nghiệp được sử dụng làm khí khử trong các quy trình CVD đã biết có chứa hơi nước và chứa các vết oxy không phải là không đáng kể. Hydro công nghiệp thường được sản xuất bằng cách điện phân, và kết quả là chứa lượng đáng kể hơi nước và thường

chứa các vết oxy. Người nộp đơn sáng chế đã phát hiện ra rằng các thiết bị phản ứng CVD lớn, mà có thể có các bề mặt thép không gỉ bên trong của vùng có diện tích trên 10m^2 trong khoang chân không, hấp thụ lượng hơi nước đáng kể khi khoang này được mở ra sau khi xử lý CVD. Điều này đặc biệt là trường hợp trong các vùng được làm mát bằng nước của khoang phản ứng như vùng kín chân không được làm mát, trong đó sự ngưng tụ nước hữu hình đã được ghi nhận. Cũng đã phát hiện ra rằng các bề mặt thép không gỉ có thể hấp thụ oxy. Người nộp đơn sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng việc khử khí khoang chân không trước mỗi chu trình CVD và sử dụng các khí có độ tinh khiết cao hơn (đặc biệt là khí khử hydro và khí alkan) sẽ dẫn đến lớp phủ về cơ bản là không chứa oxy với các tính chất cơ học được cải thiện đáng kể. Đã bất ngờ phát hiện ra rằng thậm chí các lượng vết của oxy có thể tạo thành chất xâm nhập vonfram oxy-florua không bay hơi yếu về mặt cơ học, mà có thể trở thành các yếu tố tập trung ứng suất và/hoặc các điểm khởi đầu sự nứt siêu nhỏ dưới bề mặt, đây là cơ chế chính của WDE. Các vật liệu được mô tả trong US 8043692 có thể chứa lượng cacbon cao (lên tới 0,97% khối lượng), mà có thể tác động tiêu cực đến độ bền chống gãy và khả năng chống các va chạm lặp lại khi tiếp xúc với sự xói mòn do các hạt rắn hoặc các giọt nước. Các vật liệu này có thể chứa lượng dư flo, lên đến khoảng 0,4% khối lượng, mà có thể tác động tiêu cực đến các tính chất bảo vệ và dính bám của lớp phủ, đặc biệt là đối với các cánh quạt của tuabin hơi và khí vận hành với sự có mặt của nước và oxy trong thời gian dài. Phương pháp được mô tả trong US 8043692 không kiểm soát các ứng suất dư và độ xoắn trong lớp phủ thu được, chúng là các yếu tố quan trọng đối với tính chất mỏi của vật liệu và khả năng chống xói mòn, đặc biệt là chống WDE.

EP 2256228 bộc lộ lớp phủ hai lớp để bảo vệ bề mặt chống xói mòn bởi các hạt như các hạt cát bắn và bụi hoặc xói mòn bởi sự va chạm của chất lỏng tốc độ cao tái diễn như mưa hoặc các chất lỏng khác. Lớp thứ nhất được nêu là dưới dạng nền kim loại với sự gia cường bằng gốm có độ cứng 10 đến 20 GPa và độ dày 75 đến 500 micron. Lớp thứ nhất có thể được phủ bằng phương pháp HVOF, phun lạnh hoặc các quy trình khác thích hợp để phủ gốm kim loại, thành phần của lớp này được chọn từ nhóm: WC/Co, WC/CoCr, Crom Cacbua – Niken Crom, Kim cương-Niken. Lớp thứ hai, mà thường là gốm có độ cứng từ 19 đến 40 GPa hoặc cao hơn và độ dày nằm trong khoảng từ 1 đến 25 micron, được phủ bằng phương pháp PVD hoặc CVD, và được làm từ các vật liệu được chọn từ nhóm: TiN, Kim cương, Cacbon giống kim cương, CrN, Bo Nitrua

có cấu trúc khối lập phương, Bo Cacbua, TiC hoặc các kết hợp của chúng. Bề mặt được phủ có thể là bộ phận của hệ thống đẩy máy bay như cánh quạt quay của máy bay trực thăng, cánh quạt của thiết bị đẩy hoặc cánh quạt, cánh gió của tuabin nước, cánh đẩy, chân vịt của tàu biển hoặc các hệ thống đường ống lớn.

Các lớp phủ được mô tả trong EP2256228 không được xem như là tối ưu để cung cấp khả năng chống WDE trong các tuabin hơi nước. Cụ thể là, lớp thứ hai gồm cứng này là giòn, và các vật liệu giòn được biết là nứt gãy nhanh chóng dưới các va chạm WDE lặp lại thường dẫn đến sự hỏng nặng. HVOF và các phương pháp phủ phun khác được sử dụng để tạo ra lớp thứ nhất thường có ứng suất kéo dư và cũng giòn, không thích hợp để cung cấp sự bảo vệ chống WDE hiệu quả. HVOF và các phương pháp phủ phun khác tạo ra các lớp phủ với độ dày không đều và bề mặt rất nhám, điều này sẽ cần bước mài hoặc đánh bóng sau khi phủ để đạt được độ nhẵn bề mặt mong muốn cho cánh quạt tuabin. Công đoạn mài sau khi phủ này là tương đối dễ làm đối với các phần có hình dạng đơn giản, như các phần dạng cột hoặc phẳng. Tuy nhiên, việc mài sau khi phủ đối với các cánh quạt tuabin được xử lý công nghệ cao với hình dạng 3D phức tạp sẽ rất khó khăn. Việc phủ lớp thứ hai cứng hơn bằng các phương pháp phủ PVD hoặc CVD chân không phải chịu các yêu cầu nghiêm ngặt về độ sạch của nền. Điều này có thể là vấn đề, vì lớp phủ HVOF xốp lớp thứ nhất, sau khi mài, sẽ bị nhiễm bẩn các dầu và các chất lỏng làm trơn nguội khi cắt, điều này sẽ khiến cho trên thực tế việc phủ lớp cứng thứ hai là rất khó khăn.

US 4741975 bộc lộ lớp phủ đa lớp trên các cánh quạt động cơ tuabin khí để cải thiện khả năng chống xói mòn bởi các hạt cát và bụi của chúng mà không thể hiện sự sụt giảm nhanh chóng kỳ hạn mỏi của máy. Lớp phủ này có lớp mềm dẻo thứ nhất chứa paladi, platin hoặc niken, lớp thứ hai làm từ vonfram về cơ bản là tinh khiết và lớp chống xói mòn thứ ba làm từ hợp kim vonfra-cacbon hoặc chất nền kim loại vonfram với hỗn hợp các pha vonfram-cacbon được phân tán. Lớp phủ ngoài tương đối cứng có độ cứng từ 1600 DPH đến 2400 DPH và tốt hơn là từ 1900 DPH đến 2000 DPH. Lớp phủ này chứa từ 93,88 đến 97,8% vonfram và từ 2,12 đến 6,12% cacbon. Đơn vị độ cứng DPH (Diamond Pyramid Hardness - DPH) được sử dụng trong tài liệu này là tương đương với đơn vị độ cứng Vickers (HV) được sử dụng rộng rãi hơn (Vickers Pyramid Number). Lớp phủ ngoài cứng này có thể được lắng đọng hoặc bằng phương pháp CVD hoặc bằng phương pháp phun xạ. Nếu phương pháp phun xạ được sử dụng, phạm vi thành phần

lớp sẽ bao gồm các hợp chất từ WC đến W_3C , đặc biệt là W_2C . Nếu CVD được sử dụng, tham chiếu được thực hiện đối US 4427445, được mô tả dưới đây.

US 4427445 bộc lộ quy trình CVD sử dụng WF_6 , hydro, dimethyl ete (CH_3OCH_3) và nitơ. Vật liệu được tạo ra trong các điều kiện cụ thể của patent này là hỗn hợp hai pha, một pha là vonfram tinh khiết với lượng từ 20 đến 90% khối lượng và pha còn lại là cấu trúc A15, trong đó cấu trúc A15 là vonfram cacbua hoặc hỗn hợp vonfram cacbua và vonfram oxit. Điều này được xác nhận bằng phân tích nhiễu xạ tia X. Vật liệu được lắng đọng trong US 4427445 là rất cứng (1820 đến 2500 VHN – tương đương với độ HV) và chịu ứng suất cao và có thể cần xử lý nhiệt thêm ở 600 đến 700°C. Việc xử lý nhiệt này là không thể chấp nhận đối với một số loại thép mà có thể bị bóp méo và mất tính chất cơ học mong muốn nhất định.

US 4427445 sử dụng các tiền chất chứa oxy, như metanol, etanol, dimethyl ete, aldehyt và keton, và đề nghị sử dụng các hỗn hợp các tiền chất hữu cơ để điều chỉnh độ cứng của vật liệu được sản xuất.

US 4741975 cũng nêu rằng hỗn hợp dạng khí CVD chứa các hợp chất hữu cơ chứa cacbon, oxy và hydro (cột 6, dòng 23-27). Việc sử dụng các tiền chất chứa oxy dẫn đến các chất xâm nhập đáng kể vonfram oxit và các oxy-florua trong vật liệu lắng đọng.

US 4741975 bộc lộ lớp phủ để bảo vệ động cơ tuabin chống lại sự xói mòn bởi các hạt cát và bụi, và không đề cập đến tuabin hơi nước hoặc các vấn đề đi kèm với sự xói mòn do giọt nước. Sự xói mòn bởi các hạt rắn diễn ra theo các cơ chế khác với các cơ chế liên quan trong WDE, chủ yếu sự vi cát, và do đó khả năng chống sự xói mòn do các hạt rắn cần phải có độ cứng bề mặt cao. Lớp phủ cứng của US 4741975 bao gồm các pha lớn vonfram cacbua giòn WC, W_2C và W_3C , và còn bao gồm lượng không phải không đáng kể của vonfram oxit và các oxy-florua. Khi tiếp xúc với WDE, các lớp phủ cứng có các đặc tính này có thể chịu sự hỏng do giòn, các vết nứt siêu nhỏ do mỏi và sẽ không cung cấp sự bảo vệ đầy đủ.

WO 2010/044936 bộc lộ các cánh quạt tuabin khí (với sự tham chiếu cụ thể đến các động cơ máy bay trực thăng) và phân biệt giữa sự hư hỏng do va chạm vào cạnh trước và sự xói mòn của cánh máy bay do sự thổi hạt sượt qua bởi các hạt rắn bị cuốn vào trong không khí được hút vào bởi động cơ. Các cánh quạt tuabin được cung cấp lớp phủ gồm nitrua PVD nhiều lớp gồm một trong ba thành phần: TiAlN, CrN, TiSiCN. Lớp

phủ này được nêu là chống xói mòn tốt hơn so với lớp phủ vonfram cacbua được lắng đọng bằng kỹ thuật HVOF. Lưu ý rằng các lớp phủ PVD cũng nhạy với sự nứt gãy và sự tách lớp khi bị bắn phá bởi các hạt tròn. Không có sự quan tâm về vấn đề cụ thể là sự xói mòn do giọt nước. Các lớp phủ được mô tả trong patent này là vật liệu gồm giòn dưới các ứng suất dư cao, mà có thể dễ nứt và bị phá vỡ khi tiếp xúc với các va chạm lặp lại, và không thích hợp với việc bảo vệ chống lại WDE.

WO 2011/025596 xây dựng trên WO 2010/044936 để bộc lộ các lớp phủ gồm nitrua PVD đa lớp để bảo vệ các cánh quạt tuabin khí. Chỉ một số vùng của cánh quạt máy bay được phủ, ví dụ, chỉ các bề mặt lõm trong một số phương án, và cả bề mặt lõm và lồi trong các phương án khác. Công bố này còn trái ngược với vi cấu trúc dạng cột của các lớp phủ PVD với bản chất giống như “ván” không có hình dạng cột của các lớp phủ được phun bằng nhiệt. Các lớp phủ PVD làm từ các nitrua khác nhau được nêu là đặc biệt hiệu quả, và vi cấu trúc dạng cột được nhấn mạnh. Như trong WO 2010/044936, các lớp phủ không được kỳ vọng là cung cấp sự bảo vệ đủ chống lại WDE, do bản chất giòn của chúng và các ứng suất dư cao của các lớp phủ PVD gồm. Ngoài ra, một số lớp phủ PVD có độ xốp đáng kể mà có thể cung cấp con đường cho môi trường ăn mòn tấn công phần nền phía dưới.

US 6447932 bộc lộ các hệ thống phủ dùng cho các bộ phận tuabin khí được làm từ nền siêu hợp kim với các vùng nitrua hóa, các lớp phủ giàu nhôm và tùy ý lớp gốm cách nhiệt. Patent này tập trung vào vùng nhiệt độ cao của động cơ tuabin khí, và các lớp phủ được mô tả đã được phát triển để chịu nhiệt độ cao và ứng suất chu trình nhiệt cao. Các lớp phủ này không được kỳ vọng là bảo vệ cánh quạt chống lại WDE, sự xói mòn do hạt rắn hoặc ăn mòn.

EP 1939318 đề cập đến sự thấm cacbon của nền trên cơ sở niken (ví dụ siêu hợp kim) để ức chế các phản ứng thứ cấp với lớp phủ giàu nhôm được phủ sau đó, cụ thể là liên quan đến các bộ phận của phần nhiệt độ cao của tuabin khí. Việc xử lý bề mặt thấm cacbon và các lớp phủ được mô tả trong patent này không bảo vệ các cánh quạt chống lại WDE, sự xói mòn do hạt rắn hoặc ăn mòn do nước.

EP 1634976 bộc lộ các kỹ thuật phủ để sử dụng ở các bộ phận tuabin ở nhiệt độ cao, áp suất cao. Hỗn hợp của bột MCrAlY với bột mài mòn được phủ bằng cách phun động lực khí lạnh, sau đó có thể là bước xử lý nhiệt. Lớp phủ này được nêu là bảo vệ

các bộ phận của vùng nhiệt độ cao của tuabin khí, và không được xem như là thích hợp để bảo vệ chống lại WDE hoặc sự ăn mòn do nước.

WO 2014/143244 (US 2014/0272166) bộc lộ các lớp phủ được phủ lên bề mặt ngoài đã được chọn trước của cánh quạt máy bay, như bề mặt cạnh trước của cánh máy bay hoặc bề mặt phía lõm, hoặc bề mặt phía lồi, hoặc các kết hợp của chúng. Sáng chế này bộc lộ phạm vi rất rộng về lớp phủ và việc xử lý bề mặt được áp dụng bằng cách phun nhiên liệu oxy tốc độ cao, phun nhiên liệu không khí tốc độ cao, phun plasma dung dịch, phun lạnh, lắng đọng hơi hóa học, lắng đọng phóng điện, lắng đọng hơi hóa học tăng cường plasma, hoặc phun plasma không khí. Các lớp phủ có thể được tạo thành từ TiAlN, AlTiN, nhiều lớp TiAlN/TiN, nhiều lớp TiAlN/Cr, vonfram-vonfram cacbua, vonfram cacbua coban, coban-crom-vonfram cacbua, crom cacbua-niken, crom cacbua-niken-crom, hoặc vật liệu cacbon giống kim cương. Sáng chế này còn bộc lộ việc thấm nitơ và thấm cacbon đối với vật liệu cánh quạt và phủ lớp phủ liên kết.

Tài liệu này tập trung vào việc bảo vệ cánh quạt của tuabin khí chống lại sự xói mòn do hạt rắn, cụ thể là liên quan đến các lớp phủ để cung cấp sự bảo vệ tăng cường chống xói mòn do hạt rắn góc cao đối với cạnh trước của cánh quạt máy nén, và có thể còn cung cấp sự bảo vệ chống xói mòn do hạt rắn góc thấp ở mặt lõm 16 và mặt lồi 18 của cánh quạt. Tài liệu này không quan tâm đến WDE và không đề cập đến các phần của tuabin hơi nước.

Để chống xói mòn do các hạt rắn, các lớp phủ được mô tả trong WO 2014/143244 (US 2014/0272166) phải có độ cứng cao nằm trong khoảng từ 1.200 Hv đến khoảng 2.000 HV, tốt hơn là khoảng từ 1.400 HV đến khoảng 1.600 HV. Độ cứng cao này của lớp phủ làm giảm nguy cơ bị gãy khi va chạm. Hơn nữa, sáng chế này không thể hiện sự quan tâm đến độ xốp của lớp phủ, độ xốp này có thể tác động đến khả năng chống chịu của lớp phủ đối với WDE và còn tác động đến hiệu lực của lớp phủ khi làm lớp chắn ăn mòn, và cũng không thể hiện sự quan tâm đến câu hỏi về ứng suất dư trong lớp phủ, ứng suất dư này có thể tác động đến khả năng chống chịu của lớp phủ đối với sự bắt đầu và sự lan truyền các vết nứt siêu nhỏ. Sáng chế này cũng không có sự phân tích chi tiết về thành phần của lớp phủ.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất vật liệu chống xói mòn và ăn mòn được phủ lên nền, vật liệu này chứa vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon trong cấu trúc nano về cơ bản là đồng đều mà về cơ bản là không có oxy, ngoại trừ ở các phần bề mặt được tiếp xúc với không khí hoặc ẩm, trong đó vật liệu này có vi cấu trúc tinh thể dạng cột.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất vật liệu chống xói mòn do giọt nước được phủ lên nền, vật liệu này chứa vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon trong cấu trúc nano về cơ bản là đồng đều mà về cơ bản là không có oxy, ngoại trừ ở các phần bề mặt được tiếp xúc với không khí hoặc ẩm, trong đó vật liệu này có vi cấu trúc tinh thể dạng cột.

Việc tạo hợp kim của kim loại là hiện tượng lý-hóa phức tạp được quan tâm đáng kể trên thực tiễn. Ví dụ, việc tạo hợp kim của sắt với các lượng cacbon khác nhau trong các điều kiện khác nhau có thể làm thay đổi các tính chất cơ học và vật lý của nó một cách đột ngột từ sắt mềm, thành thép cacbon thấp, thép cacbon cao và gang. Các tính chất của thép, đầu tiên là độ cứng và tính dễ uốn của nó, phụ thuộc đáng kể vào hàm lượng cacbon và dạng trong đó cacbon có mặt trong thép (ví dụ, dưới dạng cementit tự do Fe_3C hoặc cách khác là dưới dạng dung dịch rắn xen kẽ của cacbon trong sắt).

Việc tạo hợp kim nên được phân biệt với việc xâm nhập chất hoặc sự trộn cơ học đơn giản một số vật liệu. Ví dụ, việc xâm nhập cacbon tự do vào sắt có thể có tác dụng tiêu cực đối với các tính chất cơ học của nó, trong khi đó việc tạo hợp kim có thể cải thiện các tính chất cơ học của nó.

Trong văn cảnh của bản mô tả sáng chế này, thuật ngữ “vonfram được tạo hợp kim với cacbon” bao hàm chất nền vonfram kim loại với các hạt nano vonfram cacbua được phân tán bên trong. Nói cách khác, vật liệu chủ yếu là vonfram kim loại. Các hạt nano vonfram cacbua là đủ nhỏ để chúng không làm phát sinh các đỉnh đặc trưng của vonfram cacbua trong phân tích nhiễu xạ tia X.

Hợp kim của vonfram và cacbon là không giống nhau vì hợp chất vonfram cacbua, nó không đơn giản là hỗn hợp của vonfram và cacbon. Việc tạo hợp kim được phân biệt từ các chất xâm nhập đơn giản hoặc các chất tương tự. Ví dụ, chất xâm nhập cacbon tự do trong sắt thường có tác dụng tiêu cực đối với các tính chất cơ học của nó.

Sau khi thử nghiệm và phân tích chuyên sâu, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc tạo hợp kim vonfram với các lượng cacbon định trước khác nhau có thể làm thay đổi đáng kể các tính chất của vật liệu.

Lượng cacbon quá thấp sẽ có tác dụng ít hoặc không có tác dụng đối với các tính chất vật lý của vonfram. Mặt khác, lượng cacbon quá cao có thể gây ra các ứng suất cao và có thể dẫn đến sự nứt của lớp vonfram được tạo hợp kim. Trong các điều kiện nhất định, cacbon dư có thể gây ra sự kết tủa cacbon hoặc cacbua ở các ranh giới vi hạt, tác động tiêu cực đến cả tính chất cơ học và khả năng chống ăn mòn.

Hơn nữa, việc về cơ bản là không có oxy hoặc các hợp chất oxy trong khối vật liệu (không kể lớp oxit bề mặt do sự tiếp xúc với không khí hoặc hơi ẩm) giúp cải thiện độ bền của vật liệu. Cụ thể là, chất xâm nhập không bay hơi, yếu về mặt cơ học vonfram oxy-florua, như WOF_4 , WO_2F_2 , WO_2F_4 và các chất khác, có thể tác động như là các yếu tố tập trung ứng suất và các điểm bắt đầu cho sự nứt siêu nhỏ dưới bề mặt. Một số vonfram oxy-florua có thể phản ứng với oxy và nước làm tác động thêm đến các tính chất cơ học và bảo vệ chống ăn mòn của vật liệu. Đã bất ngờ phát hiện ra rằng vonfram được tạo hợp kim về cơ bản không chứa oxy có tính chất cơ học và tính chất môi được tăng cường và cung cấp sự bảo vệ chống xói mòn, bao gồm WDE, và chống ăn mòn tốt hơn.

Các phương án theo sáng chế có cấu trúc nano thang tỷ lệ nhỏ, về cơ bản là đồng đều mà có thể giúp ngăn chặn sự tạo thành các yếu tố tập trung ứng suất do đó giảm nguy cơ bắt đầu các vết nứt trong vật liệu hoặc lớp phủ được làm từ vật liệu này. Các yếu tố này đã được phát hiện, sau khi nghiên cứu và thử nghiệm chuyên sâu, là đóng vai trò quan trọng trong việc bảo vệ cánh quạt tuabin chống lại WDE và đến mức độ nhất định, chống lại sự xói mòn do hạt rắn và chống lại cả sự ăn mòn.

Công việc thử nghiệm chuyên sâu của người nộp đơn đã xác định rằng có một số yếu tố được tính đến khi tìm kiếm sự bảo vệ cánh quạt, cánh và các bộ phận khác của tuabin chống lại sự xói mòn do giọt nước, sự xói mòn do hạt rắn và/hoặc sự ăn mòn. Lớp phủ lý tưởng trên cánh quạt tuabin và các bộ phận tương tự sẽ có kết hợp các tính chất và các đặc tính, bao gồm một hoặc nhiều các tính chất, đặc tính sau:

- i) tăng khả năng chống sự xói mòn do giọt nước;
- ii) tăng khả năng chống sự xói mòn do hạt rắn;

iii) các tính chất bảo vệ chống ăn mòn và độ xốp thấp để cách ly vật liệu nền khỏi sự tấn công do chất lỏng ăn mòn;

iv) tính đồng đều về độ dày của lớp phủ lắng đọng là tốt để giữ hình dạng 3D của các cánh quạt máy bay mà không cần bước mài sau khi phủ;

v) sự dính bám mạnh của lớp phủ vào cánh quạt kim loại;

vi) độ dày đủ, cấu trúc và tính chất cơ học thích hợp để chống sự xói mòn do giọt nước;

vii) lớp phủ tốt hơn là nên chịu ứng suất nén dư, để ngăn chặn sự bắt đầu và lan truyền của các vết nứt và để tăng cường tính chất chống mỏi của nó;

viii) ứng suất nén không nên là quá mức, vì điều này có thể gây ra sự nứt ngang và sự mất gắn kết của lớp phủ;

ix) độ cứng đủ để chống lại sự mài mòn cơ học, nhưng cũng tăng độ bền và khả năng dễ uốn để ngăn chặn lớp phủ bị hỏng do giòn và bị nứt siêu nhỏ trong các quá trình động chạm cơ học hoặc sốc nhiệt hoặc trong các điều kiện môi trường va chạm nhiều;

x) bề mặt phủ trong điều kiện “khi được lắng đọng” của nó nên có độ nhám thấp và, nếu cần, là thích hợp cho việc đánh bóng đến độ nhẵn bề mặt yêu cầu cho cánh quạt tuabin, thường là khoảng (hoặc nhỏ hơn) 0,2 micron Ra (điều này là thuận lợi vì hình dạng cánh máy bay 3D phức tạp của cánh quạt hoặc cánh tuabin làm phức tạp hóa quá trình hoàn thiện sau khi phủ).

Người nộp đơn sáng chế đã thực hiện thử nghiệm chuyên sâu, liên quan đến việc sản xuất và phân tích các loại lớp phủ với các cấu trúc khác nhau và các tính chất cơ học khác nhau, và đã khảo sát tác dụng của các cấu trúc này và các tính chất cơ học đối với khả năng chống chịu của lớp phủ đối với WDE, sự xói mòn do hạt rắn, sự mỏi và sự ăn mòn.

Thông qua việc thử nghiệm chuyên sâu, đã bất ngờ phát hiện ra rằng khả năng chống WDE tối ưu có thể đạt được bằng cách sử dụng các lớp phủ có độ cứng vừa phải. Điều này mâu thuẫn với ý kiến thường được chấp nhận là đối với các vật liệu tương tự, khả năng chống xói mòn được cho là tỷ lệ với cường độ thứ 2 hoặc thứ 2,5 của số độ cứng Vickers.

Các vết gãy có thể bắt đầu và phát triển trong các vùng mà ứng suất kéo trong vật liệu vượt quá ngưỡng ứng suất kéo tối đa của nó. Để nhằm đến vấn đề này, người nộp đơn đã phát triển phương pháp sản xuất vật liệu phủ dưới ứng suất nén dư. Ứng suất nén dư này có thể phần nào bù đắp cho ứng các làn sóng ứng suất kéo lan truyền gây ra bởi các va chạm do giọt nước và hạt rắn và do đó có thể giảm ứng suất kéo tối đa trong làn sóng này, điều này có thể làm giảm nguy cơ bắt đầu và phát triển vết gãy. Người nộp đơn còn xác định được rằng ứng suất nén dư rất cao trong mặt phẳng của lớp phủ có thể là bất lợi đối với khả năng chống WDE vì nó có thể tạo ra ứng suất kéo theo hướng vuông góc với mặt phẳng này do hiệu ứng Poisson, hiện tượng trong đó vật liệu có xu hướng mở rộng theo các hướng vuông góc với hướng nén. Các ứng suất kéo do hiệu ứng Poisson có thể bổ sung vào các làn sóng ứng suất trong kim loại được tạo ra bởi các va chạm của các giọt nước tốc độ cao, và pha mở rộng làn sóng ứng suất bổ sung vào ứng suất kéo do hiệu ứng Poisson có thể vượt quá độ bền công suất hoặc thậm chí là độ bền tối đa của vật liệu phủ, dẫn đến sự biến dạng hoặc gãy vật liệu phủ.

Người nộp đơn đã xác định, bằng cách dựng mô hình và thử nghiệm, rằng đối với lớp phủ để sử dụng để bảo vệ chống lại sự xói mòn đối với cánh quạt hoặc cánh của tuabin, khoảng tối ưu đối với ứng suất nén dư trong lớp phủ là từ 520 MPa đến 5,3 GPa, tùy ý từ 810 MPa đến 2,63 GPa. Qua quá trình thử nghiệm chuyên sâu, người nộp đơn đã phát hiện ra rằng một hoặc nhiều điều kiện xử lý dưới đây có thể làm phát sinh khoảng tối ưu của ứng suất nén dư:

- i) duy trì nhiệt độ xử lý lớp phủ nằm trong khoảng từ 320°C đến 580°C;
- ii) duy trì tốc độ lắng đọng lớp phủ nằm trong khoảng từ 3,5 đến 82 μm trên giờ, tùy ý từ 4 đến 18 μm trên giờ;
- iii) duy trì tốc độ làm nguội sau khi phủ trung bình nằm trong khoảng từ 0,12°C trên phút đến 1,9°C trên phút;
- iv) đánh bóng các bộ phận tuabin, tùy ý thực hiện các thao tác hoàn thiện sau khi phủ khác, để đạt được độ nhám bề mặt hoàn thiện là không lớn hơn 0,2 micron Ra.

Tác động gây hại của các làn sóng ứng suất gây ra bởi các va chạm WDE có thể gia tăng bởi sự có mặt của độ xốp, các khuyết tật về cấu trúc, và các chất xâm nhập yếu về mặt cơ học trong lớp phủ, các yếu tố này có thể tương tác với làn sóng ứng suất để trở thành các yếu tố tập trung ứng suất và các vị trí bắt đầu vết nứt siêu nhỏ. Bằng cách

phân tích, đặc biệt đã phát hiện ra rằng, vonfram oxit và vonfram oxy-florua có thể tạo thành các chất xâm nhập yếu về mặt cơ học và các khuyết tật trong cấu trúc lớp phủ mà có thể trở thành các vị trí bắt đầu vết nứt siêu nhỏ. Ngoài ra, đã phát hiện ra rằng các chất xâm nhập không mong muốn này được tạo thành do các phản ứng của các khí tiền chất với các vết oxy và nước, và nếu quy trình liên quan đến các khí tiền chất chứa oxy như metanol, etanol, dimetyl ete, hoặc các khí khác có chứa các vết oxy hoặc nước, thì dưới các điều kiện nhiệt độ và áp suất nhất định, sẽ tạo ra vonfram oxit và oxy-florua không bay hơi và yếu về mặt cơ học.

Vonfram kim loại có thể được tạo hợp kim với cacbon với lượng nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,37% khối lượng tính trên tổng khối lượng của vật liệu; tùy ý với lượng nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,21% khối lượng tính trên tổng khối lượng của vật liệu. Bằng thử nghiệm chuyên sâu, đã phát hiện rằng việc cacbon tạo hợp kim có mặt với nồng độ cao hơn trong các điều kiện nhất định có thể dẫn đến sự kết tủa của vonfram cacbua hoặc cacbon tự do ở các ranh giới của hạt. Nếu có mặt với mật độ đủ, các hạt kết tủa này có thể làm giảm độ bền chống gãy của vật liệu, cũng như độ bền tối đa, khả năng chống rão và các tính chất cơ học khác. Cũng đã phát hiện ra rằng, hàm lượng cacbon tạo hợp kim cacbon ở mức vượt quá các giới hạn trên có thể dẫn đến sự tăng ứng suất dư trong vật liệu, làm cho nó dễ bị mất gắn kết trong các điều kiện WDE.

Vật liệu có thể bao gồm chủ yếu là vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon, tùy ý còn được tạo hợp kim tiếp với flo. Nghĩa là, khối vật liệu (không bao gồm lớp oxit bề mặt bất kỳ mà có thể có mặt do sự tiếp xúc với không khí và/hoặc ẩm) có thể không chứa các thành phần, trừ các tạp chất vết, ngoài vonfram được tạo hợp kim với cacbon, tùy ý còn được tạo hợp kim với flo.

Vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon có thể còn được tạo hợp kim với flo với lượng nằm trong khoảng từ 0,0004 đến 0,31% khối lượng tính trên tổng khối lượng của vật liệu; tùy ý với lượng nằm trong khoảng từ 0,0014 đến 0,19% khối lượng tính trên tổng khối lượng của vật liệu. Bằng thử nghiệm chuyên sâu, đã phát hiện ra rằng flo tạo hợp kim có mặt với nồng độ cao hơn có thể tác động tiêu cực đến các tính chất dính bám và bảo vệ của lớp phủ, đặc biệt là đối với các cánh quạt tuabin hơi và khí vận hành với sự có mặt của nước và oxy trong thời gian dài.

Vật liệu có thể về cơ bản là không có oxyfluorua.

Vật liệu có thể được đặc trưng ở chỗ nó không biểu hiện các đỉnh đặc trưng của chất xâm nhập có cấu trúc tinh thể A15, như vonfram cacbua, khi được đem phân tích nhiễu xạ tia X.

Các ưu điểm về mặt kỹ thuật đặc biệt và bất ngờ thu được bằng cách dùng chất nền vonfram kim loại với các hạt nano vonfram cacbua được phân tán mà đủ nhỏ để không thể nhìn thấy được dưới phân tích nhiễu xạ tia X.

Khía cạnh duy nhất về công nghệ nano là tỷ lệ tăng rất lớn giữa diện tích bề mặt và thể tích có trong nhiều vật liệu thang nano mà mở ra nhiều tiềm năng mới trong khoa học trên cơ sở bề mặt, như là chất xúc tác. Một số hiện tượng vật lý trở nên rõ rệt một cách đáng chú ý như kích cỡ của hệ thống giảm. Các hiện tượng này bao gồm các hiệu ứng cơ học thống kê, cũng như các hiệu ứng cơ học lượng tử, ví dụ, “hiệu ứng cỡ lượng tử” trong đó các tính chất điện tử của chất rắn được thay đổi với sự giảm lớn về cỡ hạt. Hiệu ứng này không phát huy tác dụng bằng cách đi từ kích thước vĩ mô đến vi mô. Tuy nhiên, nó trở nên chiếm ưu thế khi đạt đến phạm vi kích cỡ nanomet. Ngoài ra, một số tính chất vật lý thay đổi khi so sánh với các hệ thống vĩ mô. Một ví dụ là sự tăng tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích của vật liệu.

Theo công thức Scherrer, chiều rộng của các đường nhiễu xạ trong biểu đồ nhiễu xạ tia X sẽ gia tăng với sự giảm kích cỡ của các vi tinh thể rắn. Điển hình là, các vi tinh thể có kích cỡ nhỏ hơn khoảng 10 nm được phân tán trong vật liệu nên không tạo ra các đường phổ nhiễu xạ tia X được xác định rõ. Thực tế các hạt vonfram cacbua tạo thành vật liệu vonfram được tạo hợp kim với cacbon theo các phương án của sáng chế không thể phát hiện được bằng cách nhiễu xạ tia X như được thể hiện trên Fig.1 (nhưng có thể, trong một số trường hợp nhất định, thấy được bằng kính hiển vi điện tử độ phân giải cao) đã xác nhận rằng các kết tủa hạt vonfram cacbua thực chất không có kích cỡ thang nanomet. Phổ nhiễu xạ tia X của lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD theo các phương án nhất định của sáng chế thể hiện tất cả các đường vonfram kim loại điển hình, nhưng không có đường nào đặc trưng cho các vonfram cacbua khác nhau WC, WC_{1-x}, W₂C, W₃C là có mặt trong phổ mẫu. Các hiệu ứng cơ học lượng tử bất ngờ mà có thể được thấy như là kết quả bao gồm kết hợp của độ cứng vật liệu với độ bền và khả năng chống va đập (độ giòn thấp). Hầu hết các vật liệu cứng đều giòn, nhưng vật liệu

theo các phương án của sáng chế kết hợp cả độ cứng và độ bền theo cách mà có tầm quan trọng trên thực tiễn là đáng kể và bất ngờ.

Theo một số phương án, vật liệu là hoặc chứa các pha tinh thể học đơn của vonfram kim loại với các hạt nano vonfram cacbua được phân tán trong đó.

Các hạt nano vonfram cacbua có thể có cỡ hạt trung bình không lớn hơn 100 nm; tùy ý không lớn hơn 50 nm; tùy ý không lớn hơn 10 nm.

Ngược lại với vật liệu theo US 4427445 và US 4741975, vật liệu theo các phương án của sáng chế được sản xuất bằng cách sử dụng các khí tiền chất khác nhau, cụ thể hơn là các tiền chất không chứa oxy, có thành phần khác (hàm lượng cacbon thấp hơn đáng kể ở mức từ 0,0001 đến 0,37% khối lượng so với mức hàm lượng cacbon từ 2,12 đến 6,12% trong US 4427445; về cơ bản là không chứa oxy so với vật liệu chứa vonfram oxit A15 và oxy-florua), có các pha vonfram cacbua khác, cấu trúc khác (cấu trúc nano trái với cấu trúc micro/macro), có ứng suất dư thấp hơn và có các tính chất cơ học khác (cụ thể là độ cứng và độ bền/độ giòn).

Cấu trúc nano của các phương án theo sáng chế có thể được xác nhận bằng phổ nhiễu xạ tia X của chúng, phổ này chỉ chứa các đường hoặc các đỉnh đặc trưng của vonfram như được thể hiện trên Fig.1. Vật liệu được tạo cấu trúc nano theo sáng chế có tính dễ uốn tốt hơn, độ bền được cải thiện kết hợp với độ cứng đủ, và có khả năng chống cả WDE và sự xói mòn do hạt rắn tốt hơn một cách đáng kể. Vật liệu được tạo hợp kim với cacbon để đạt được độ cứng gia tăng và không đòi hỏi xử lý nhiệt bổ sung. Sự xâm nhập của các vonfram cacbua ở dạng các vi hạt hoặc các hạt lớn bao gồm các cacbua có cấu trúc A15 là không mong muốn vì các cacbua này chịu ứng suất cao và có thể có tác dụng như là các điểm bắt đầu cho sự nứt siêu nhỏ.

Vật liệu có thể về cơ bản là không xốp. Theo một số phương án, vật liệu có độ xốp nhỏ hơn 0,5% thể tích, tùy ý nhỏ hơn khoảng 0,3% thể tích, tùy ý nhỏ hơn khoảng 0,2% thể tích, tùy ý nhỏ hơn khoảng 0,15% thể tích.

Các lỗ xốp trong lớp phủ có thể có tác động như là các yếu tố tập trung ứng suất và các điểm bắt đầu của vết nứt siêu nhỏ. Giọt nước tốc độ cao va chạm vào bề mặt và độ xốp gần bề mặt có thể biến dạng và mở rộng các lỗ bởi sự xâm nhập thủy lực và sự phun tia nước ở bên, dẫn đến sự đào đường hầm và sự chuyển vị kim loại. Các quy trình

này được xem như là góp phần đáng kể vào sự xói mòn do giọt nước, và do đó việc giảm hoặc tối thiểu hóa độ xốp là điều mong muốn.

Thành phần của vật liệu có thể là từ 97,60 đến 99,99% khối lượng vonfram.

Vật liệu có thể có độ cứng từ 4,4 GPa đến 19 GPa, tùy ý từ 8 GPa đến 16 GPa. Đã phát hiện ra rằng, vật liệu mà quá cứng có thể bị hỏng do giòn hoặc bị nứt khi phải chịu các va chạm do giọt nước có tốc độ cao, chu trình cao.

Vật liệu có thể có độ bền chống gãy ít nhất là $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Độ bền này có thể giúp tạo ra khả năng chống tốt hơn đối với các va chạm do hạt rắn và giọt nước ở tốc độ cao, chu trình cao.

Vật liệu có vi cấu trúc tinh thể dạng cột hoặc về cơ bản là dạng cột. Vật liệu này được phân biệt với các vật liệu được tạo thành bằng các quy trình phun nhiệt mà có xu hướng có vi cấu trúc dạng lớp hoặc giống như “ván”.

Tốt hơn là vật liệu về cơ bản là không có độ xốp, lỗ trống và/hoặc chất xâm nhập mà có tác động như là các yếu tố tập trung ứng suất.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai.

Vật liệu của lớp phủ có thể có ứng suất nén dư trên nền từ 520 MPa đến 5,3 GPa, tùy ý từ 810 MPa đến 2,63 GPa. Ứng suất nén dư có thể giúp cải thiện khả năng chống mỏi đối với các va chạm của các giọt nước trong chu trình cao và giúp ngăn chặn sự nứt của lớp phủ. Cần lưu ý rằng các lớp phủ được phủ bằng các quy trình phun nhiệt có xu hướng có ứng suất kéo dư, thay vì ứng suất nén dư.

Lớp phủ có thể có độ dày ít nhất là 15 μm , tùy ý ít nhất là 50 μm . Lớp phủ có thể có độ dày không lớn hơn 200 μm , tùy ý không lớn hơn 100 μm .

Đối với lớp phủ lên nền, các sóng ứng suất do sự va chạm vào bề mặt của lớp phủ sẽ ít nhất một phần được phản xạ từ ranh giới lớp phủ/nền. Cần phải cẩn thận để cho sự giao thoa về mặt cấu tạo giữa sóng ứng suất trực tiếp và sóng ứng suất phản xạ không vượt quá giới hạn bền của lớp phủ, điều này có thể gây hư hỏng. Các lớp phủ dày có thể làm tiêu tan các sóng ứng suất tốt hơn các lớp phủ mỏng. Một yếu tố là việc mật độ năng lượng của sóng ứng suất có hình cầu được giảm xuống theo bình phương khoảng cách, và do đó mật độ năng lượng của sóng ứng suất đạt đến ranh giới lớp phủ/nền được

giảm xuống theo bình phương của độ dày lớp phủ. Tuy nhiên, các lớp phủ mà quá dày có thể bóp méo hình dạng được xử lý công nghệ cẩn thận và biên dạng của cánh quạt tuabin. Cũng cần phải nhớ rằng việc bổ sung lớp phủ vào cánh quạt tuabin sẽ làm gia tăng khối lượng của cánh quạt tuabin. Việc phủ lớp phủ với độ dày như vậy là không mong muốn vì làm tăng khối lượng, điều này có nghĩa là thiết kế cánh quạt ban đầu cần phải thay đổi hoặc kiểm định lại.

Lớp phủ có thể có độ nhám bề mặt nhỏ hơn $1\text{ }\mu\text{m Ra}$. Theo một số phương án, lớp phủ được tạo thành trên bề mặt nền mịn có độ nhám bề mặt nhỏ hơn $1\text{ }\mu\text{m Ra}$ ở trạng thái “khi được lắng đọng” (mà không cần bước đánh bóng sau đó). Tuy nhiên, cần hiểu rằng lớp phủ bảo giác được tạo thành trên bề mặt nền đã có mức độ nhám bề mặt thường cũng sẽ có độ nhám bề mặt do độ nhám bề mặt của bề mặt bên dưới. Do đó, theo một số phương án, lớp phủ được phủ sao cho độ nhám bề mặt của nó lớn hơn không quá $1\text{ }\mu\text{m Ra}$ so với độ nhám bề mặt của bề mặt nền bên dưới.

Theo một số phương án, nếu lớp phủ được tiếp xúc với yếu tố tiếp xúc mài/trượt hoặc quay của vòng bi hoặc vòng đệm, bề mặt lớp phủ sẽ được đánh bóng và cải thiện theo thời gian. Đặc tính này không thường có trong nhiều vật liệu phủ khác như lớp phủ phun HVOF gồm các hạt WC cứng trong chất nền kim loại mềm Co, CoCr hoặc Ni: chất nền kim loại mềm bị mài mòn hoặc ăn mòn chọn lọc để lại các hạt WC cứng và nhọn nhô ra khỏi nền, làm tăng độ nhám bề mặt của lớp phủ và khiến cho bề mặt HVOF giống như giấy nhám, và điều này có tính chất mài mòn cao đối với vòng đệm và các vật liệu đối tác khác.

Khả năng đánh bóng này của lớp phủ theo các phương án của sáng chế có thể được giải thích bằng cấu trúc đồng nhất và các tính chất cơ học của lớp phủ, sự không có các kết tủa ở các ranh giới hạt và bởi kích cỡ mịn/quy mô rất nhỏ của các hạt nano vonfram cacbua, thường được tạo ra dưới dạng gọi là các hạt kết tủa liên mạng, mà có mạng tinh thể của kết tủa được sắp xếp thẳng hàng với mạng tinh thể của chất nền. Kết quả là, lớp phủ mài mòn đồng đều mà không để lại “các đảo” cứng hoặc các chỗ lồi lõm nhô ra khỏi bề mặt, mà có thể dẫn đến sự mài mòn không mong muốn của bề mặt đối và/hoặc có thể làm gia tăng sức cản khí động lực đối với việc chuyển động các cánh quạt tuabin. Độ nhám thấp và sự không có các chỗ lồi lõm còn được tin là các yếu tố quan trọng để tạo ra khả năng chống WDE. Điều này là vì sự phun tia nước ở bên với tốc độ

cao có thể là cơ chế đáng kể của WDE, và sự phun tia này có thể có tác động làm rách và tạo ứng suất cắt cao ở các chỗ lồi lõm dẫn đến sự tổn thất vật liệu.

Việc tạo ra lớp phủ về cơ bản là đồng đều với độ nhám thấp/bề mặt mịn màng làm giảm nhu cầu mài, mài bóng, xoa, đánh bóng sau khi phủ và các thao tác hoàn thiện khác, và tạo điều kiện cho việc phủ các phần có hình dạng phức tạp mà rất khó hoặc không thể đánh bóng nếu lớp phủ bị nhám.

Khả năng của các lớp phủ nhất định theo sáng chế trong việc giữ được độ hoàn thiện tốt hoặc thậm chí trở nên mịn hơn và bóng hơn khi sử dụng có nghĩa là lớp phủ này không bị mài mòn đối với vòng đệm, vòng bi và các phần đối tác mà tiếp xúc trượt hoặc xoay với phần được phủ. Điều này có thể có nghĩa là sự hao mòn của vòng đệm giảm, và giảm sự rò rỉ bộ truyền động thủy lực, do đó đòi hỏi ít bảo trì hơn và có thể tồn tại lâu hơn.

Do đó, ngoài việc phủ cánh quạt hoặc cánh tuabin, các lớp phủ theo sáng chế còn có thể hữu dụng làm các lớp phủ trên các trục quay và/hoặc tịnh tiến và các pittông, như pittông thủy lực và xy lanh, trục hộp số, trục bơm, và các bộ phận khác mà di chuyển đối với vòng đệm hoặc vòng bi và có lớp phủ được phủ trong những vùng mà tiếp xúc với vòng đệm hoặc vòng bi di chuyển, trong đó lớp phủ sau khi phủ được đánh bóng.

Nói chung đã biết rằng, các quy trình cơ học liên quan đến sự xói mòn xâm thực là không khác với các quy trình liên quan đến sự xói mòn do giọt nước, và biết rằng các vật liệu mà thể hiện khả năng chống WDE tốt được cho là có khả năng chống xâm thực tốt. Do đó, ngoài việc phủ cánh quạt hoặc cánh tuabin, các lớp phủ theo sáng chế có thể hữu dụng làm lớp phủ trên các bộ phận của bơm, van, và các thiết bị khác mà tiếp xúc với sự xâm thực do chất lỏng, nhờ đó kéo dài tuổi thọ và cải thiện hiệu suất của chúng.

Lớp phủ có thể chứa ít nhất là một lớp mềm hơn của lớp phủ nằm gần với nền hơn bao gồm chủ yếu là vonfram kim loại tùy ý được tạo hợp kim với flo, và một lớp cứng hơn của lớp phủ bao gồm vật liệu theo khía cạnh thứ nhất.

Vonfram kim loại của lớp mềm hơn có thể được tạo hợp kim với flo với lượng nằm trong khoảng từ 0,0004 đến 0,31% khối lượng tính trên tổng khối lượng của lớp mềm hơn, tùy ý với lượng 0,0014 đến 0,19% tính trên tổng khối lượng của lớp mềm hơn.

Lớp phủ có thể còn chứa lớp chuyển tiếp giữa lớp mềm hơn và lớp cứng hơn. Nồng độ cacbon trong lớp chuyển tiếp có thể gia tăng theo hướng từ lớp mềm hơn sang lớp cứng hơn. Lớp chuyển tiếp có thể có độ dày ít nhất là 0,01 μm , tùy ý ít nhất là 0,1 μm . Tỷ lệ độ dày giữa lớp mềm hơn và lớp cứng hơn có thể nằm trong khoảng từ 1:10 đến 10:1. Tổng độ dày của các lớp mềm hơn và cứng hơn này, và tùy ý của cả lớp chuyển tiếp, có thể từ 1 đến 50 μm , tùy ý từ 1 đến 100 μm , tùy ý từ 1 đến 200 μm .

Theo một số phương án, có thể tạo thành nhiều cặp lớp cứng hơn và mềm hơn để tạo ra cấu trúc đa lớp gồm các lớp xen kẽ. Theo một số phương án, có thể có từ 2 đến 100 cặp lớp mềm hơn và cứng hơn. Theo một số phương án, cấu trúc đa lớp có thể bao gồm lớp mềm hơn, lớp chuyển tiếp, lớp cứng hơn, lớp chuyển tiếp, lớp mềm hơn, lớp chuyển tiếp, lớp cứng hơn v.v. Trong mỗi lớp chuyển tiếp, nồng độ cacbon, ví dụ, dưới dạng các hạt nano vonfram cacbua, có thể gia tăng trong suốt độ dày của lớp chuyển tiếp theo hướng từ lớp mềm hơn đến lớp cứng hơn. Sự tạo thành các lớp chuyển tiếp như vậy có thể được thúc đẩy bằng cách kiểm soát dòng khí tiền chất và áp suất trong quá trình CVD, và có thể có lợi ở chỗ là có thể giảm ứng suất giữa các lớp.

Việc tạo ra lớp chuyển tiếp với gradient nồng độ cacbon giữa lớp mềm hơn và lớp cứng hơn có thể giúp làm giảm ứng suất dư và tránh sự không thích ứng nhiệt và cơ học đột ngột ở các ranh giới giữa các lớp và cản trở sự lan truyền các vết nứt.

Nền có thể là cánh quạt hoặc cánh của tuabin hoặc máy nén. Các phương án của sáng chế đặc biệt là thích hợp cho các ứng dụng trong đó cánh quạt hoặc cánh này là cánh quạt hoặc cánh của tuabin hơi nước hoặc máy nén hơi nước, vì các cánh quạt hoặc cánh này chịu va chạm với giọt nước có tốc độ cao, chu trình cao trong quá trình vận hành, và cần phải chống lại WDE.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề xuất cánh quạt hoặc cánh của tuabin hoặc máy nén mà ít nhất được phủ một phần bằng vật liệu theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế đề xuất van, cánh đẩy, cánh quay của bơm hoặc bộ phận khác, chịu sự xâm thực trong chất lỏng, ít nhất được phủ một phần bằng vật liệu theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai.

Theo khía cạnh thứ sáu, sáng chế đề xuất phương pháp cung cấp cho cánh quạt hoặc cánh của tuabin hoặc máy nén khả năng chống sự xói mòn do giọt nước, phương

pháp này bao gồm phủ ít nhất là một phần cánh quạt hoặc cánh bằng vật liệu theo khía cạnh thứ nhất, thứ hai hoặc thứ ba bằng cách lắng đọng hơi hóa học.

Theo khía cạnh thứ bảy, sáng chế đề xuất phương pháp cung cấp cho van, cánh đẩy, cánh quay của bơm hoặc bộ phận khác khả năng chống xâm thực, phương pháp này bao gồm phủ ít nhất là một phần bộ phận này bằng vật liệu theo khía cạnh thứ nhất, thứ hai hoặc thứ ba.

Theo khía cạnh thứ tám, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất vật liệu theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai bằng cách lắng đọng hơi hóa học từ pha khí bao gồm hỗn hợp WF_6 , hydro và ít nhất một hydrocarbon, và tùy ý khí trơ, pha khí này có hàm lượng oxy không lớn hơn 10ppm và hàm lượng nước không lớn hơn 3ppm. Thuận lợi là, bề mặt của phần được phủ bằng vật liệu theo khía cạnh thứ nhất còn được xử lý hoặc tạo cấu hình để về cơ bản là không chứa oxy và hơi nước, như bên trong của khoang phản ứng bất kỳ được sử dụng cho phương pháp.

Người nộp đơn đã xác định được rằng sự có mặt của vonfram oxit và oxy-florua có thể có tác dụng tiêu cực đối với các tính chất cơ học của vật liệu và lớp phủ được tạo ra bằng CVD trong khoang phản ứng CVD. Do đó, các phương án theo sáng chế sử dụng các alkan làm tiền chất chứa cacbon (ví dụ, metan, etan, propan) – các chất này không chứa oxy. Các bước cũng có thể được thực hiện để ngăn chặn hoặc làm giảm sự tạo thành vonfram oxit và oxy-florua. Các bước này có thể bao gồm một hoặc nhiều công đoạn sau:

i) Làm cho khoang phản ứng CVD và hệ thống khí của nó kín chân không để tránh không khí lọt vào khoang hoặc hệ thống khí; điều này có thể đạt được bằng cách sử dụng các bộ phận và thiết kế hệ thống kín chân không và bằng cách kiểm tra độ kín chân không của mặt bích và vòng đệm và các bộ phận khác của khoang bằng máy dò rò rỉ heli sau mỗi lần mở thiết bị phản ứng. Giới hạn rò rỉ heli có thể được đặt, ví dụ, ở mức 1×10^{-9} mbar.l/s. Nếu giới hạn này vượt quá mức, thì thiết bị phản ứng được mở, các mặt bích và vòng đệm được làm sạch, thiết bị phản ứng được đóng lại và phép kiểm tra rò rỉ heli khác được thực hiện để đảm bảo rằng giới hạn này được đáp ứng.

ii) Làm sạch và loại khí khoang phản ứng CVD và các bộ phận được nạp trước khi bắt đầu quy trình phủ để loại bỏ nước và oxy hấp thụ, ví dụ bằng cách gia nhiệt khoang và các bộ phận được nạp này trong chân không và tùy ý thực hiện chuỗi các chu

trình nạp khí trơ vào khoang phản ứng đến áp suất riêng phần cụ thể trước khi hút chân không khoang phản ứng đến áp suất chân không cụ thể để loại bỏ các vết oxy và/hoặc nước được hấp thụ ra khỏi bề mặt của khoang và các bộ phận được nạp. Người nộp đơn sáng chế đã phát hiện ra rằng các thiết bị phản ứng CVD lớn, mà có thể có các bề mặt thép không gỉ bên trong của vùng có diện tích trên 10 m² trong khoang chân không, hấp thụ lượng hơi nước đáng kể khi khoang này được mở ra để nạp các bộ phận trước khi xử lý CVD. Các vùng được làm nguội bằng nước của khoang phản ứng, như các vùng đệm chân không được làm nguội, được phát hiện là đặc biệt tiếp xúc với sự ngưng tụ nước như vậy. Cũng đã phát hiện ra rằng các bề mặt thép không gỉ có thể hấp thụ oxy. Người nộp đơn sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng việc khử khí khoang chân không trước mỗi chu trình CVD và sử dụng các khí có độ tinh khiết cao hơn (đặc biệt là khí khử hydro và khí alkan) sẽ dẫn đến lớp phủ về cơ bản là không chứa oxy với các tính chất cơ học được cải thiện đáng kể.

iii) Sử dụng tiền và các khí xử lý mà về cơ bản là không có oxy và không có nước, ví dụ, để thu được hỗn hợp khí phản ứng có hàm lượng oxy không nhiều hơn 10ppm và có hàm lượng nước không nhiều hơn 3ppm. Độ tinh khiết của các tiền chất và các khí xử lý được phát hiện là đặc biệt quan trọng khi sử dụng khí hydro trong các quá trình phủ, vì hydro công nghiệp thường được sản xuất bằng cách điện phân, và kết quả là chứa lượng đáng kể hơi nước và thường chứa các vết oxy

iv) Nạp ngược vào khoang phản ứng CVD khí trơ về cơ bản là không chứa oxy và nước sau khi hoàn thành quy trình phủ trong khi vật liệu được phủ được để nguội.

v) Để cho các phần được phủ được nguội xuống nhiệt độ không lớn hơn 200°C trước khi mở khoang phản ứng, để giảm sự oxy hóa dưới bề mặt của lớp phủ được lắng đọng.

Kết quả là, có thể tránh chất xâm nhập vonfram oxit và oxy-florua, và có thể lắng đọng vật liệu hoặc lớp phủ mà về cơ bản là không chứa oxy trong khối vật liệu hoặc lớp phủ.

Pha khí có thể là không ion hóa. Cách khác hoặc ngoài ra, pha khí có thể có hoạt tính hóa học trong quá trình lắng đọng.

Phương pháp có thể được thực hiện ở nhiệt độ từ 320 đến 580°C với hỗn hợp pha khí WF_6 , hydro và ít nhất một hydrocarbon và tùy ý khí trơ như argon, ở áp suất 0,1 đến 5kPa trong ít nhất 10 phút.

Ít nhất một hydrocarbon có thể bao gồm hoặc chỉ bao gồm alkan dạng khí.

Ít nhất một hydrocarbon có thể được hoạt hóa nhiệt bằng cách gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 850°C trước khi trộn với WF_6 và hydro.

Theo khía cạnh thứ chín, sáng chế đề xuất phương pháp chống sự xói mòn do giọt nước của cánh quạt hoặc cánh của tuabin hoặc máy nén, bao gồm bước phủ lên cánh quạt hoặc cánh này bằng vật liệu theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai.

Theo khía cạnh thứ mười, sáng chế đề xuất phương pháp chống xói mòn do xâm thực đối với van, cánh đẩy, cánh quay của bơm hoặc các bộ phận khác, bao gồm bước phủ lên bộ phận này bằng vật liệu theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các phương án của sáng chế sẽ được mô tả cụ thể dưới đây có dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Fig.1 là phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu theo một phương án của sáng chế;

Fig.2 là biểu đồ số lượng va chạm của giọt nước đối với sự tổn thất khối lượng của các mẫu được phủ khác nhau như được xác định bằng thiết bị thử nghiệm;

Fig.3 là hình chiếu bằng của mẫu thép không gỉ không được phủ sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước với khoảng 10 triệu va chạm của giọt nước;

Fig.4 là hình chiếu phối cảnh của mẫu theo Fig.3;

Fig.5 là hình chiếu bằng của mẫu thứ nhất được phủ theo sáng chế sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước với khoảng 121 triệu va chạm của giọt nước;

Fig.6 là hình quét 3D của mẫu thứ nhất thể hiện ánh xạ độ cao của bề mặt của mẫu thứ nhất sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước;

Fig.7 là đồ thị biên dạng độ cao được dựng trên khắp vùng thử nghiệm của mẫu thứ nhất sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước;

Fig.8 là hình chiếu bằng của mẫu thứ hai được phủ theo sáng chế sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước với khoảng 101 triệu va chạm của giọt nước;

Fig.9 là hình quét 3D của mẫu thứ hai thể hiện ánh xạ độ cao của bề mặt của mẫu thứ hai sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước;

Fig.10 là đồ thị biên dạng độ cao được dựng trên khắp vùng thử nghiệm của mẫu thứ hai sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước;

Fig.11 là hình chiếu bằng của mẫu thứ ba được phủ theo sáng chế sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước với khoảng 74 triệu va chạm của giọt nước;

Fig.12 là hình quét 3D của mẫu thứ ba thể hiện ánh xạ độ cao của bề mặt của mẫu thứ ba sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước;

Fig.13 là đồ thị biên dạng độ cao được dựng trên khắp vùng thử nghiệm của mẫu thứ ba sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước;

Fig.14 là hình chiếu bằng của mẫu thứ tư được phủ theo sáng chế sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước với khoảng 74 triệu va chạm của giọt nước;

Fig.15 là hình quét 3D của mẫu thứ tư thể hiện ánh xạ độ cao của bề mặt của mẫu thứ tư sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước;

Fig.16 là đồ thị biên dạng độ cao được dựng trên khắp vùng thử nghiệm của mẫu thứ tư sau khi thử nghiệm xói mòn do giọt nước;

Fig.17 thể hiện mặt cắt ngang qua mẫu thứ năm được phủ theo sáng chế, với việc phân tích độ xốp được thực hiện bằng gói phần mềm;

Fig.18 thể hiện mặt cắt ngang qua mẫu thứ tư thể hiện khả năng chống lan truyền của các vết nứt siêu nhỏ.

Fig.19 thể hiện mặt cắt ngang lớp phủ CVD được sử dụng để xác định độ xốp theo tiêu chuẩn ASTM E2109.

Fig.20 thể hiện hình ảnh thử nghiệm từ tiêu chuẩn ASTM E2109-01 biểu thị độ xốp thấp nhất là 0,5% mà được sử dụng để xác định bằng mất phần trăm độ xốp trong một vùng của lớp phủ.

Fig.21 thể hiện mặt cắt ngang của lớp phủ CVD dưới kính hiển vi điện tử quét ở chế độ bóng.

Fig.22 thể hiện mặt cắt ngang của lớp phủ CVD dưới phân tích nhiễu tán xạ ngược điện tử (electron backscatter diffraction: *EBSD*).

Mô tả chi tiết sáng chế

Để nghiên cứu tác dụng của sự xói mòn do giọt nước đối với cánh quạt tuabin, thiết bị bao gồm rôto tốc độ cao quay ở tốc độ >5700 vòng/phút được thiết lập trong khoang chân không. Các vật liệu mẫu được giữ chặt ở đầu của rôto và chịu sự va chạm của giọt nước bằng cách dùng vòi phun có đường kính chọn lọc và ở khoảng cách xa. Thử nghiệm được thực hiện ở phòng thí nghiệm vật lý quốc gia (National Physical Laboratory: NPL), Viện đo lường quốc gia Anh, mà là trung tâm xuất sắc hàng đầu thế giới trong việc phát triển và áp dụng các tiêu chuẩn đo lường, khoa học và công nghệ chính xác nhất hiện có.

Thông số	Giá trị
Cỡ giọt nước đi ra từ vòi phun	350 μm
Tốc độ đầu mút rôto	300 ms^{-1}
Áp suất vận hành khoang	16 mbar
Giá lượng thời gian thử nghiệm	120 phút

Bảng 1: Điều kiện thử nghiệm

Các mẫu thử nghiệm khác nhau được đánh giá như sau:

Loại lớp phủ	Số lượng mẫu	Độ dày của lớp phủ, μm	Độ cứng của lớp phủ	Độ nhám của lớp phủ Ra được đo theo hai hướng, μm
Lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD loại 1	3, 7	120 đến 140	940 Hv	N3: 0,20 / 0,33 N7: 0,12 / 0,39 N11: 0,15 / 0,35 N14: 0,30 / 0,59 N15: 0,22 / 0,28
Lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD loại 2	26, 29	50 đến 60	1400 Hv	N33: 0,24 / 0,26 N26: 0,48 / 0,61 N32: 0,23 / 0,45 N29: 0,21 / 0,36 N34: 0,34 / 0,27
Đối chứng	3, không có mẫu	n/a	n/a	Không được đo

không được phủ	nào được khắc			
----------------	---------------	--	--	--

Bảng 2: Các mẫu thử nghiệm

Ứng suất dư trong lớp phủ được đo bằng cách sử dụng các kỹ thuật nhiễu xạ tia X: ứng suất này dẫn đến các thay đổi của các khoảng cách giữa các nguyên tử trong các mạng tinh thể vật liệu của lớp phủ, các thay đổi này có thể được đo bằng sự dịch chuyển của các đường nhiễu xạ tia X đặc trưng. Tất cả các số đo của các mẫu lớp phủ khác nhau biểu thị các phương án của sáng chế đều thể hiện ứng suất nén dư. Các số đo của lớp phủ vonfram CVD được cacbua hóa một phần loại 1 với các độ dày khác nhau và các đặc tính khác thể hiện giá trị ứng suất dư từ 520 MPa đến 1100 MPa, và sau các công đoạn mài và bào nhẵn bổ sung thể hiện ứng suất dư từ 1094 MPa đến 2552 MPa. Các số đo của lớp phủ vonfram CVD được cacbua hóa một phần loại 2 với các độ dày khác nhau và các thông số khác thể hiện giá trị ứng suất dư từ 810 MPa đến 2630 MPa, và sau các công đoạn mài và bào nhẵn bổ sung thể hiện giá trị ứng suất dư lên đến 5300 MPa.

Thành phần hóa học đối với mỗi loại lớp phủ được phân tích. Hàm lượng cacbon được phân tích bằng cách sử dụng máy phân tích đốt cháy Eltra®: mẫu lớp phủ để tự do được đưa vào lò cảm ứng và được đốt trong môi trường oxy. Trong quá trình đốt, các hợp phần cacbon của mẫu được oxy hóa thành cacbon dioxit (CO_2), và cacbon dioxit này được đo một cách chọn lọc bằng thiết bị dò hồng ngoại. Các số liệu đọc được tuyến tính hóa, tích hợp và chia cho khối lượng mẫu trước khi được biểu thị, dưới dạng phần trăm theo trọng lượng, của tổng lượng cacbon. Các kết quả dưới đây được tạo ra đối với các mẫu lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD loại 1 được lắng đọng trong chu trình giống như các mẫu N3 và N7:

Mẫu N1	Tổng hàm lượng cacbon
Phân tích số 1	0,0339%
Phân tích số 2	0,0356%
Phân tích số 3	0,0318%

Bảng 3

Các kết quả dưới đây được tạo ra đối với các mẫu lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD loại 2 được lắng đọng trong chu trình giống như các mẫu N26 và N29:

Mẫu N4	Tổng hàm lượng cacbon
Vảy số 1	0,0698%
Vảy số 2	0,0539%
Vảy số 3	0,0560%
Vảy số 4	0,0513%

Bảng 4

Các mẫu khác của lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD được tạo ra với hàm lượng cacbon nằm trong khoảng từ 0,000927% khối lượng đến 0,3697% khối lượng.

Hàm lượng flo được phân tích bằng cách sử dụng phương pháp đo phổ khối ion thứ cấp (Secondary Ions Mass Spectroscopy: SIMS). Các mẫu của lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD được tạo ra với hàm lượng flo nằm trong khoảng từ 0,0004% khối lượng đến 0,3093% khối lượng.

Hàm lượng oxy được phân tích bằng cách sử dụng phương pháp đo phổ khối ion thứ cấp (SIMS), sau khi lớp oxy hóa bên ngoài của lớp phủ được loại bỏ bằng kỹ thuật ăn mòn bằng chùm ion. Việc phân tích này không đưa ra tín hiệu có thể đo được đối với oxy từ các mẫu lớp phủ khác nhau đại diện cho các phương án của sáng chế.

Fig.1 thể hiện phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của lớp phủ trên mẫu N22, được phủ cùng với các mẫu N26 và N29. Phổ thể hiện tất cả các đỉnh đặc trưng của vonfram kim loại, nhưng không thể hiện các tập hợp các đỉnh đặc trưng cho vonfram cacbua bất kỳ. Điều này chứng minh quan điểm rằng các hạt vonfram cacbua tạo thành vonfram được tạo hợp kim với vật liệu cacbon theo các phương án của sáng chế thực chất là các hạt nano và không phải là các vi hạt hoặc các hạt lớn.

Độ bền chống gãy của các mẫu lớp phủ khác nhau đại diện cho các phương án của sáng chế được đo bằng cách tạo ra một loạt các vết lõm góc hình khối kim cương và cả vết lõm Vickers và kiểm tra vết lõm về khả năng nứt kéo dài từ các góc của vết lõm

Không có mẫu nào cho thấy vết nứt bất kỳ gây ra bởi các phương pháp này, điều này thể hiện giới hạn dưới của độ bền chống gãy của lớp phủ ít nhất là $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Thực hiện các phép đo về tổn thất khối lượng theo số lần va chạm cần rôto/tia (tương tác) theo thời gian để kiểm kê toàn bộ mẫu. Các mẫu N3 và N7 được phủ bằng lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD loại 1, N26 và N29 với lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD loại 2. Nền là thép không gỉ 410. Một số mẫu không được phủ được sử dụng làm đối chứng và thể hiện sự tổn thất khối lượng nhanh chóng do WDE.

Các kết quả được dựng biểu đồ dưới dạng tổn thất khối lượng theo thời gian như được thể hiện trên Fig.2. Các kết quả thử nghiệm hiện tại được so sánh với các kết quả lịch sử được thực hiện trong các thử nghiệm trước đó trên các mẫu nguyên khối không được phủ từ thép không gỉ mactensit 410 và ba loại Stellite® khác nhau. Có năm thử nghiệm lặp lại trên vật liệu thép không gỉ 410, và hai thử nghiệm trên mỗi vật liệu Stellite® 6 và Stellite® 21. Stellite® 6 là hợp kim trên cơ sở coban mà chỉ bao gồm phức chất cacbua trong chất nền hợp kim. Thành phần danh nghĩa của hợp kim này là: 27-32% khối lượng Cr, 4-6% khối lượng W, 0,9-1,4% khối lượng C, với phần còn lại là coban. Stellite® 21 (còn được biết là Stellite® 8) là hợp kim trên cơ sở coban mà chỉ bao gồm chất nền hợp kim CoCrMo chứa các cacbua cứng được phân tán trong đó. Thành phần danh nghĩa của hợp kim này là: 26-29% khối lượng Cr, 4,5-6% khối lượng Mo, 0,2-0,35% khối lượng C, 2,0-3,0% khối lượng Ni, với phần còn lại là coban.

Khả năng lặp lại tốt của các thử nghiệm này có thể được thấy bằng các kết quả SS 410 mà phủ chồng lên nhau rất gần. Tất cả các mẫu lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD N3, N7, N26 và N29 đều có tổn thất khối lượng thấp hơn đáng kể so với các mẫu SS 410, nhưng tất cả các mẫu này đều có lượng tổn thất khối lượng khác nhau khi thời gian thử nghiệm gia tăng. Mẫu N3 thể hiện mức tăng tổn thất khối lượng rất chậm. Các mẫu Stellite® 6 và Stellite® 21 thể hiện sự gia tăng tổn thất khối lượng nhỏ cho đến khi có 2×10^8 va chạm của giọt nước. Tuy nhiên, vật liệu Stellite® khác đã phải chịu tổn thất khối lượng đáng kể khi có khoảng 1×10^8 va chạm của giọt nước. Các mẫu lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD thể hiện các bậc trong đường cong tổn thất khối lượng, điều này gợi ý rằng có sự tổn thất vật liệu đáng kể từ các mẫu ở các bậc này. Nên nhớ rằng tổn thất khối lượng là số đo khá thô về sự xói mòn do giọt

nước. Ví dụ, đã phát hiện ra rằng một số mẫu (ví dụ N26 và N29) thể hiện sự sụt mẻ nhất định ở các vùng cạnh bên ngoài vùng thử nghiệm chính, sự sụt mẻ này có thể là do sự biến dạng cơ học của các mẫu khi liên tục được tháo ra và sau đó được lắp lại vào thiết bị thử nghiệm để đo khối lượng giữa mỗi lần thử 2 giờ. Sự tổn thất vật liệu của lớp phủ do sự sụt mẻ này sẽ thể hiện dưới dạng tổn thất khối lượng đáng kể trên các đồ thị của Fig.2, mặc dù hư hại thực tế do sự xói mòn do giọt nước trong vùng thử nghiệm được phát hiện là không đáng kể.

Kính hiển vi quang học được sử dụng để kiểm tra bề mặt của các mẫu. Fig.3 và fig.4 lần lượt thể hiện hình chiếu bằng và hình chiếu phối cảnh của mẫu SS 410 không được phủ sau 10^7 lần va chạm của giọt nước. Quan sát thấy có vết sẹo mòn rất khác biệt có chiều dài 8 mm trên toàn bộ chiều rộng của mẫu.

Trong các thử nghiệm dưới đây, kính hiển vi tiêu cự vô cực Alicona® được sử dụng để kiểm tra bề mặt của các vùng sẹo mòn của các mẫu. Kính hiển vi này cho hình ảnh chất lượng cao của bề mặt mẫu cũng như thông tin độ cao 3D trên bề mặt. Fig thứ nhất trong mỗi tập hợp (các Fig.6, 9, 12, 15) thể hiện hình vẽ trong đó hình ảnh được thể hiện trong hình chiếu 3D của bề mặt thể hiện toàn bộ vết sẹo mòn, và hình ảnh thứ hai (các Fig.7, 10, 13, 16) thể hiện đồ thị của biên dạng độ cao được dựng trên khắp vùng trung tâm của mỗi mẫu vuông góc với của tia nước.

Fig.5 thể hiện hình chiếu bằng của mẫu N3 sau thử nghiệm WDE với khoảng $1,2 \times 10^8$ va chạm với giọt nước. Fig.6 thể hiện hình chiếu bằng của mẫu N7 sau thử nghiệm WDE với khoảng $1,0 \times 10^8$ va chạm với giọt nước. Thử nghiệm WDE được áp dụng trên khắp toàn bộ chiều rộng của mẫu, nhưng không giống như mẫu SS 410 đối chứng không được phủ được thể hiện trên Fig.4, cả hai mẫu lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD loại 1 chỉ thể hiện một số hư hại cục bộ gần các góc mẫu, mà không có hư hại rõ rệt đối với phần còn lại của khu vực được thử nghiệm sau hơn 10 lần tiếp xúc lâu hơn với WDE. Đối với cả hai mẫu N3 và N7, có sự biến màu của các mẫu về phía khu vực mà tia nước đã va chạm với mẫu. Điều này được cho là do sự oxy hóa của bề mặt của mẫu do nhiệt độ tăng được gây ra bởi quy trình xói mòn. Vùng trung tâm của sẹo mòn đối với mẫu N3, trên Fig.5, thể hiện “sự sẫm lại” điều này có thể là dấu hiệu chỉ báo cho sự hư hại nhất định. Có một rãnh xác định hình thành ở một cạnh của mẫu nơi các giọt nước va chạm vào mẫu.

Fig.6 thể hiện kết quả quét Alicona® của mẫu N3 sau thử nghiệm. Ánh xạ độ cao thể hiện sự hư hại nhất định gần các cạnh của mẫu trong vùng được thử nghiệm, nhưng mẫu không có hoặc có ít hư hại ở phần giữa của vùng được thử nghiệm, như được thể hiện trên Fig.7.

Mẫu N7, trong Fig.8, thể hiện sự hư hại rất nhỏ trên khắp mẫu với sự hư hại nhất định ở cạnh của sẹ mòn. Có thể có sự giảm khả năng nhìn thấy các vết trầy xước do chuẩn bị mẫu ban đầu ở bề mặt của vùng trung tâm của vết sẹ mòn.

Fig.9 thể hiện kết quả quét Alicona® của mẫu N7 sau thử nghiệm. Ánh xạ độ cao thể hiện sự hư hại nhất định gần các cạnh của mẫu trong vùng được thử nghiệm, nhưng mẫu không có hoặc có ít hư hại ở phần giữa của vùng được thử nghiệm, như được thể hiện trên Fig.10.

Mẫu N29, trong Fig.11, thể hiện hư hại sứt mẻ ở một cạnh của mẫu phía ngoài vùng được thử nghiệm. Hư hại này có thể là do sự biến dạng của mẫu khi liên tục được tháo ra và sau đó lắp lại vào thiết bị thử nghiệm để đo khối lượng giữa mỗi lần thử nghiệm 2 giờ. Vùng được thử nghiệm ở giữa của mẫu thể hiện là không có hư hại có thể thấy được do WDE.

Fig.12 thể hiện kết quả quét Alicona® của mẫu N29 sau thử nghiệm. Ánh xạ độ cao thể hiện là không có hư hại có thể phát hiện được ở phần giữa của vùng được thử nghiệm, như được thể hiện trên Fig.13.

Mẫu N26, trên Fig.14, thể hiện hư hại sứt mẻ rộng ở các cạnh của mẫu phía ngoài vùng được thử nghiệm, rất có thể là do ứng suất hoặc sự biến dạng khi liên tục tháo ra và lắp lại mẫu vào thiết bị thử nghiệm. Vùng được thử nghiệm thể hiện sự hư hại phân nhánh nhất định do WDE mà kéo dài khoảng 2,7mm trên khắp mẫu.

Fig.15 thể hiện kết quả quét Alicona® của mẫu N26 sau thử nghiệm. Ánh xạ độ cao của mẫu này thể hiện sự hư hại nhất định đối với các cạnh mặt mẫu và cả sự hư hại do WDE nhất định ở một phía mà trông như phân nhánh kéo dài khoảng 2,7mm trên khắp mẫu. Cấu trúc này thể hiện là có bậc, và có độ sâu 18 μm trên hầu khắp vùng của mẫu. Phần giữa của vùng được thử nghiệm thể hiện là không có hư hại có thể đo được đối với lớp phủ, như được thể hiện trên Fig.16.

Ngoại trừ mẫu N26, các kết quả quét này thể hiện ít hư hại rõ rệt từ sự xói mòn do giọt nước ở vùng trung tâm của các vết sẹo mòn được hiển thị hóa trên cả hình 3D và biên dạng của mẫu. Tuy nhiên, đối với mẫu N26, sự hư hại phân nhánh giống như cây có thể nhìn thấy được trên khắp phần chiều rộng đáng kể của mẫu.

Fig.17 thể hiện mặt cắt ngang qua lớp phủ vonfram được cacbua hóa một phần CVD của mẫu N34, với sự phân tích độ xốp được thực hiện bằng cách sử dụng phần mềm phân tích hình ảnh Gwyddion. Độ xốp được xác định là 0,00%.

Fig.18 thể hiện mặt cắt ngang qua mẫu phủ được thử nghiệm WDE N26 trên nền thép theo một phương án của sáng chế, trong đó lớp phủ bao gồm lớp vonfram kim loại mềm trên nền và lớp vonfram được tạo hợp kim với cacbon cứng được phủ lên trên lớp mềm hơn. Phần này thể hiện vùng hư hại phân nhánh do WDE trên bề mặt lớp phủ. Có thể thấy rằng các vết nứt siêu nhỏ do WDE mà bắt đầu ở lớp cứng hơn bên trên có xu hướng được kìm hãm ở ranh giới giữa lớp cứng hơn bên trên và lớp mềm hơn bên dưới. Kiểm tra SEM đối với mặt cắt ngang mẫu này đã bất ngờ thấy rằng, ở vùng bị hư hại phân nhánh, độ dày của vòng còn lại được đo ở nhiều vị trí ở mức khoảng 10 đến 12 μm , đây là độ dày của lớp vonfram kim loại mềm. Điều này chứng minh rằng ở vùng bị hư hại phân nhánh, lớp phủ trên cùng được làm từ vonfram được tạo hợp kim với cacbon cứng bị hư hại hoặc tổn thất đáng kể, trong khi lớp vonfram kim loại mềm dẻo hơn, mềm hơn ở gần nhất với nền vẫn hầu như là không bị hư hại. Do đó, người nộp đơn đã bất ngờ thấy rằng cấu trúc lớp phủ được tạo lớp mà gồm các lớp xen kẽ nhau là các lớp vonfram mềm dẻo và các lớp vonfram được tạo hợp kim với cacbon cứng có thể bảo vệ hữu hiệu chống lại WDE.

Fig.19 thể hiện mặt cắt ngang của lớp phủ CVD được sử dụng để xác định độ xốp theo phương pháp thử nghiệm tiêu chuẩn ASTM E2109 – 01 để xác định phần trăm độ xốp trong một vùng trong lớp phủ được phun nhiệt. Lớp phủ về cơ bản là không có độ xốp và chất xâm nhập.

Fig.20 là hình ảnh thử nghiệm từ tiêu chuẩn ASTM E2109-01 biểu thị độ xốp thấp nhất là 0,5% mà được sử dụng để xác định bằng mắt phần trăm độ xốp trong một vùng của lớp phủ.

Fig.21 thể hiện mặt cắt ngang của lớp phủ CVD dưới kính hiển vi điện tử quét ở chế độ bóng. Vi cấu trúc tinh thể dạng cột của lớp phủ có thể nhìn thấy được rõ ràng.

Fig.22 thể hiện mặt cắt ngang của lớp phủ CVD bằng cách phân tích nhiễu tán xạ ngược điện tử (EBSD), cả ở chế độ màu giả và chế độ đơn sắc. Điều này cũng thể hiện rõ ràng vi cấu trúc tinh thể dạng cột của lớp phủ. Phân tích EBSD là phương pháp hữu hiệu để đặc trưng hóa vi cấu trúc-tinh thể học của vật liệu.

Trong toàn bộ bản mô tả và các điểm yêu cầu bảo hộ của sáng chế, từ “bao gồm” và “chứa” và các biến thể của chúng có nghĩa “bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở”, và chúng không nhằm (và không) loại trừ các gốc, chất phụ gia, hợp phần, các số nguyên hoặc các bước khác.

Các dấu hiệu, số nguyên, đặc điểm, các hợp chất, các gốc hoặc nhóm hóa học được mô tả kết hợp với các khía cạnh, phương án hoặc ví dụ cụ thể của sáng chế được hiểu là áp dụng được cho các khía cạnh, phương án hoặc ví dụ khác bất kỳ được mô tả trong bản mô tả này trừ khi không tương thích với nó. Toàn bộ các dấu hiệu được bộc lộ trong bản mô tả này (bao gồm các điểm yêu cầu bảo hộ, tóm tắt và tóm tắt bất kỳ kèm theo), và/hoặc tất cả các bước của phương pháp hoặc quá trình bất kỳ được bộc lộ, có thể được kết hợp trong tổ hợp bất kỳ, ngoại trừ các tổ hợp khi ít nhất một số trong số các dấu hiệu và/hoặc các bước này loại trừ lẫn nhau. Sáng chế không bị giới hạn bởi các chi tiết của các phương án bất kỳ nêu trên. Phạm vi bảo hộ của sáng chế được xác định bằng bộ yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Người đọc cần lưu ý tất cả các văn bản và tài liệu được nộp đồng thời hoặc trước sáng chế này và được công bố rộng rãi bằng bản mô tả này, và nội dung của tất cả văn bản và tài liệu này đều được kết hợp vào đây bằng cách viện dẫn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu chống xói mòn và ăn mòn được phủ lên nền, vật liệu này chứa vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon trong cấu trúc nano đồng đều mà về cơ bản là không có oxy, ngoại trừ ở các phần bề mặt được tiếp xúc với không khí hoặc ẩm, trong đó vật liệu này có vi cấu trúc tinh thể dạng cột.
2. Vật liệu phủ chống xói mòn do giọt nước được phủ lên nền, vật liệu này chứa vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon trong cấu trúc nano đồng đều mà về cơ bản là không có oxy, ngoại trừ ở các phần bề mặt được tiếp xúc với không khí hoặc ẩm, trong đó vật liệu này có vi cấu trúc tinh thể dạng cột.
3. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon với lượng nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,37% khối lượng tính trên tổng khối lượng của vật liệu.
4. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, bao gồm vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon.
5. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó vonfram kim loại còn được tạo hợp kim với flo.
6. Vật liệu theo điểm 5, trong đó vonfram kim loại được tạo hợp kim với flo với lượng nằm trong khoảng từ 0,0004 đến 0,31% khối lượng tính trên tổng khối lượng của vật liệu.
7. Vật liệu theo điểm 5, trong đó vật liệu này về cơ bản là không có các oxyflorua.
8. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó vật liệu này không biểu hiện các đỉnh đặc trưng của chất xâm nhập có cấu trúc tinh thể A15 khi đem phân tích nhiễu xạ tia X.
9. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó vật liệu này không biểu hiện các đỉnh đặc trưng của các vonfram cacbua có cấu trúc tinh thể A15 khi đem phân tích nhiễu xạ tia X.

10. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó vật liệu này là không xốp.
11. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó vật liệu này có độ xốp nhỏ hơn 0,5% thể tích.
12. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, có thành phần vonfram với lượng từ 97,60 đến 99,99% khối lượng.
13. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, có độ cứng từ 4,4 GPa đến 19 GPa.
14. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, có độ bền chống gãy ít nhất là $9 \text{ MPa.m}^{1/2}$.
15. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó vật liệu này không có độ xốp, lỗ trống, chất xâm nhập mà có tác động như là các yếu tố tập trung ứng suất.
16. Vật liệu theo điểm 3, trong đó vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon với lượng nằm trong khoảng từ 0,0001 đến 0,21% khối lượng tính trên tổng khối lượng của vật liệu.
17. Vật liệu theo điểm 4, trong đó vonfram kim loại được tạo hợp kim với cacbon còn được tạo hợp kim tiếp với flo.
18. Vật liệu theo điểm 6, trong đó vonfram kim loại được tạo hợp kim với flo với lượng nằm trong khoảng từ 0,0014 đến 0,19% khối lượng tính trên tổng khối lượng của vật liệu.
19. Vật liệu theo điểm 11, trong đó vật liệu này có độ xốp nhỏ hơn 0,3% thể tích.
20. Vật liệu theo điểm 11, trong đó vật liệu này có độ xốp nhỏ hơn 0,2% thể tích.
21. Vật liệu theo điểm 11, trong đó vật liệu này có độ xốp nhỏ hơn 0,15% thể tích.
22. Vật liệu theo điểm 13, có độ cứng từ 8 GPa đến 16 GPa.

23. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 22.
24. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 23, trong đó vật liệu này có ứng suất nén dư từ 520 MPa đến 5,3 GPa.
25. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 23 hoặc 24, trong đó vật liệu này có độ dày ít nhất là 15 μm .
26. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 23 hoặc 24, trong đó vật liệu này có độ dày không lớn hơn 200 μm .
27. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 23 hoặc 24, có độ nhám bề mặt nhỏ hơn 1 $\mu\text{m Ra}$.
28. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 23 hoặc 24, trong đó vật liệu này khi được lắng đọng bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học có độ nhám bề mặt lớn hơn không quá 1 $\mu\text{m Ra}$ so với độ nhám bề mặt của nền mà không cần công đoạn đánh bóng bất kỳ sau khi lắng đọng.
29. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 23 hoặc 24, bao gồm ít nhất là một lớp mềm hơn của lớp phủ nằm gần với nền hơn bao gồm chủ yếu là vonfram kim loại được tạo hợp kim với flo, và một lớp cứng hơn của lớp phủ bao gồm vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 22.
30. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 29, trong đó vonfram kim loại của lớp mềm hơn được tạo hợp kim với flo với lượng nằm trong khoảng từ 0,0004 đến 0,31% khối lượng tính trên tổng khối lượng của lớp mềm hơn.
31. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 29, trong đó vật liệu này còn bao gồm lớp chuyển tiếp nằm giữa lớp mềm hơn và lớp cứng hơn.

32. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 31, trong đó nồng độ cacbon trong lớp chuyển tiếp gia tăng theo hướng từ lớp mềm hơn đến lớp cứng hơn.
33. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 31 hoặc 32, trong đó lớp chuyển tiếp có độ dày ít nhất là 0,01 μm .
34. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 29, trong đó tỷ lệ độ dày giữa lớp mềm hơn và lớp cứng hơn là nằm trong khoảng từ 1:10 đến 10:1.
35. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 31 hoặc 32, trong đó tổng độ dày của lớp mềm hơn và lớp cứng hơn, và (các) lớp chuyển tiếp, là nằm trong khoảng từ 1 đến 50 μm .
36. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 29, bao gồm nhiều cặp lớp mềm hơn và lớp cứng hơn để tạo thành cấu trúc đa lớp gồm các lớp xen kẽ.
37. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 36, bao gồm từ 2 đến 100 cặp lớp mềm hơn và lớp cứng hơn.
38. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 24, trong đó vật liệu này có ứng suất nén dư từ 810 MPa đến 2,63 GPa.
39. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 25, trong đó vật liệu này có độ dày ít nhất là 50 μm .
40. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 26, trong đó vật liệu này có độ dày không lớn hơn 100 μm .
41. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 27, có độ nhám bề mặt nhỏ hơn 0,2 $\mu\text{m Ra}$.

42. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 30, trong đó vonfram kim loại của lớp mềm hơn được tạo hợp kim với flo với lượng nằm trong khoảng từ 0,0014 đến 0,19% khối lượng tính trên tổng khối lượng của lớp mềm hơn.

43. Vật liệu lắng đọng hơi hóa học được phủ lên nền theo điểm 33, trong đó lớp chuyển tiếp có độ dày ít nhất là 0,1 μm .

44. Cánh quạt hoặc cánh của tuabin hoặc máy nén ít nhất một phần được phủ bằng vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 22.

45. Cánh quạt hoặc cánh của tuabin hoặc máy nén theo điểm 44, trong đó cánh quạt hoặc cánh này là cánh quạt hoặc cánh của tuabin hơi nước hoặc máy nén hơi nước.

46. Van, cánh đẩy, cánh quay của bơm bị xâm thực trong chất lỏng, ít nhất một phần được phủ bằng vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 22.

47. Phương pháp cung cấp cho cánh quạt hoặc cánh của tuabin hoặc máy nén khả năng chống sự xói mòn do giọt nước, phương pháp này bao gồm phủ ít nhất là một phần cánh quạt hoặc cánh này bằng vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 43 bằng cách lắng đọng hơi hóa học.

48. Phương pháp theo điểm 47, trong đó cánh quạt hoặc cánh là cánh quạt hoặc cánh của tuabin hơi nước hoặc máy nén hơi nước.

49. Phương pháp cung cấp cho van, cánh đẩy, cánh quay của bơm khả năng chống sự xâm thực, phương pháp này bao gồm phủ ít nhất là một phần van, cánh đẩy, cánh quay của bơm bằng vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 43 bằng cách lắng đọng hơi hóa học.

50. Phương pháp sản xuất vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 22 bằng cách lắng đọng hơi hóa học từ pha khí bao gồm hỗn hợp của WF_6 , hydro và ít nhất một

hydrocarbon, và khí trơ, pha khí này có hàm lượng oxy không lớn hơn 10ppm và hàm lượng nước không lớn hơn 3ppm.

51. Phương pháp theo điểm 50, trong đó pha khí không được ion hóa.

52. Phương pháp theo điểm 50 hoặc 51, trong đó pha khí có hoạt tính hóa học trong quá trình lắng đọng.

53. Phương pháp theo điểm 50 hoặc 51, được thực hiện ở nhiệt độ từ 320 đến 580 °C với hỗn hợp pha khí gồm WF_6 , hydro và ít nhất một hydrocarbon, và khí trơ, ở áp suất 0,1 đến 5 kPa trong ít nhất là 10 phút.

54. Phương pháp theo điểm 50 hoặc 51, trong đó ít nhất một hydrocarbon bao gồm hoặc chỉ bao gồm alkan dạng khí.

55. Phương pháp theo điểm 50 hoặc 51, trong đó ít nhất một hydrocarbon được hoạt hóa nhiệt bằng cách gia nhiệt đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 500 đến 850°C trước khi trộn với WF_6 và hydro.

56. Phương pháp theo điểm 50 hoặc 51, trong đó bước lắng đọng hơi hóa học diễn ra trong khoang phản ứng.

57. Phương pháp theo điểm 56, trong đó khoang phản ứng được loại khí bằng cách gia nhiệt trong chân không trước khi nạp pha khí.

58. Phương pháp theo điểm 56, trong đó khoang phản ứng được nạp khí trơ, gia nhiệt và sau đó được hút chân không trước khi nạp pha khí.

59. Phương pháp theo điểm 56, trong đó khoang phản ứng được kiểm tra độ chân không mỗi lần nó được đóng lại sau khi đã được mở ra.

60. Phương pháp theo điểm 56, trong đó vật liệu được để nguội đến 200°C hoặc thấp hơn trước khi khoang phản ứng được mở ra.

61. Phương pháp theo điểm 50 hoặc 51, trong đó vật liệu được làm nguội sau khi lắng đọng ở tốc độ trung bình nằm trong khoảng từ 0,12°C trên phút đến 1,9°C trên phút.

62. Phương pháp theo điểm 50 hoặc 51, trong đó vật liệu được lắng đọng ở tốc độ 3,5 đến 82 μm trên giờ.

63. Phương pháp theo điểm 59, trong đó khoang phản ứng được kiểm tra độ chân không bằng cách dùng máy dò rò rỉ heli.

64. Phương pháp theo điểm 62, trong đó vật liệu được lắng đọng ở tốc độ 4 đến 18 μm trên giờ.

65. Phương pháp chống sự xói mòn do giọt nước đối với cánh quạt hoặc cánh của tuabin hoặc máy nén, bao gồm bước phủ lên cánh quạt hoặc cánh này bằng vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 22.

66. Phương pháp chống sự xói mòn do xâm thực đối với van, cánh đẩy, cánh quay của bơm, bao gồm bước phủ lên van, cánh đẩy, cánh quay của bơm này bằng vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 22.

1/10

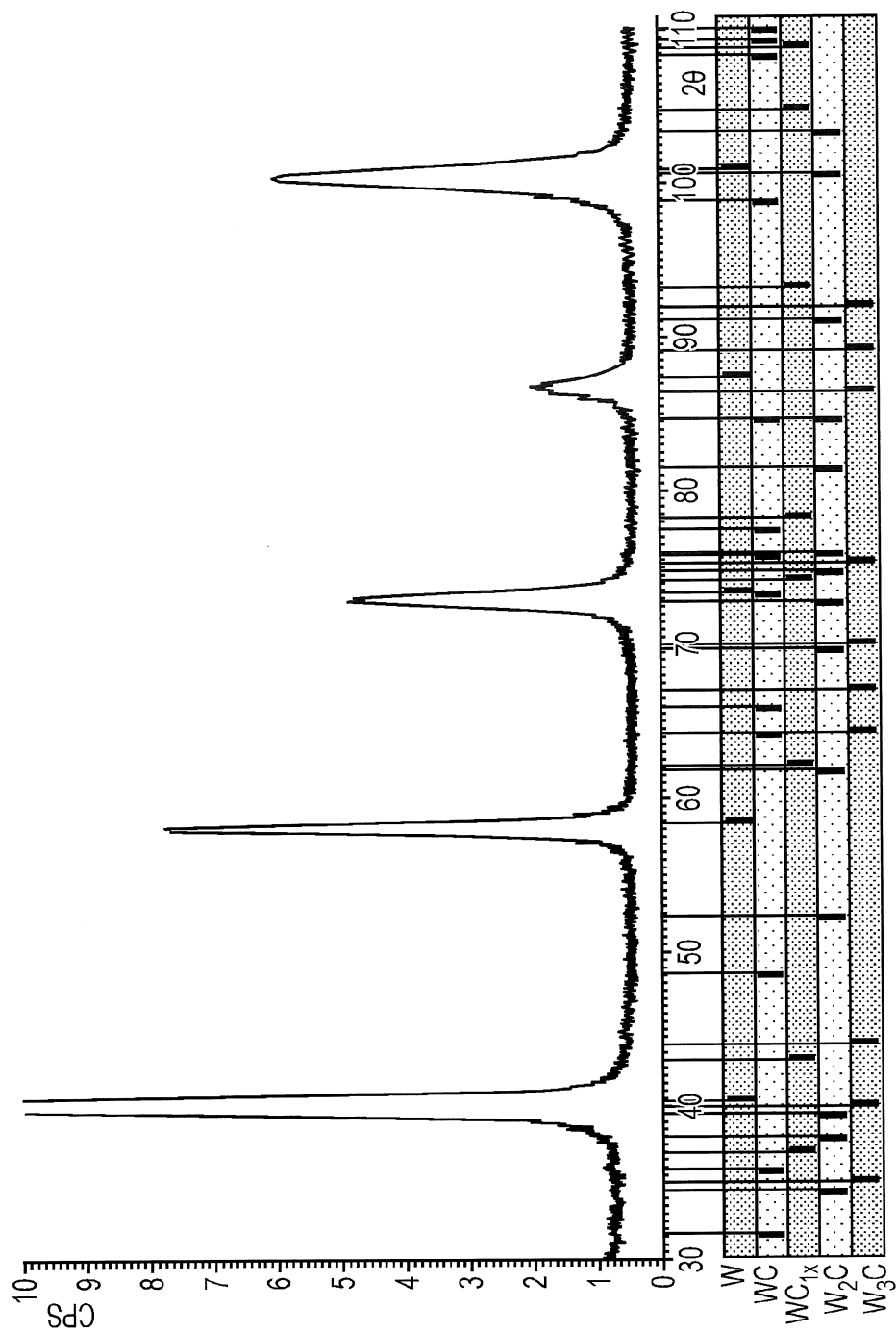


FIG. 1

2/10

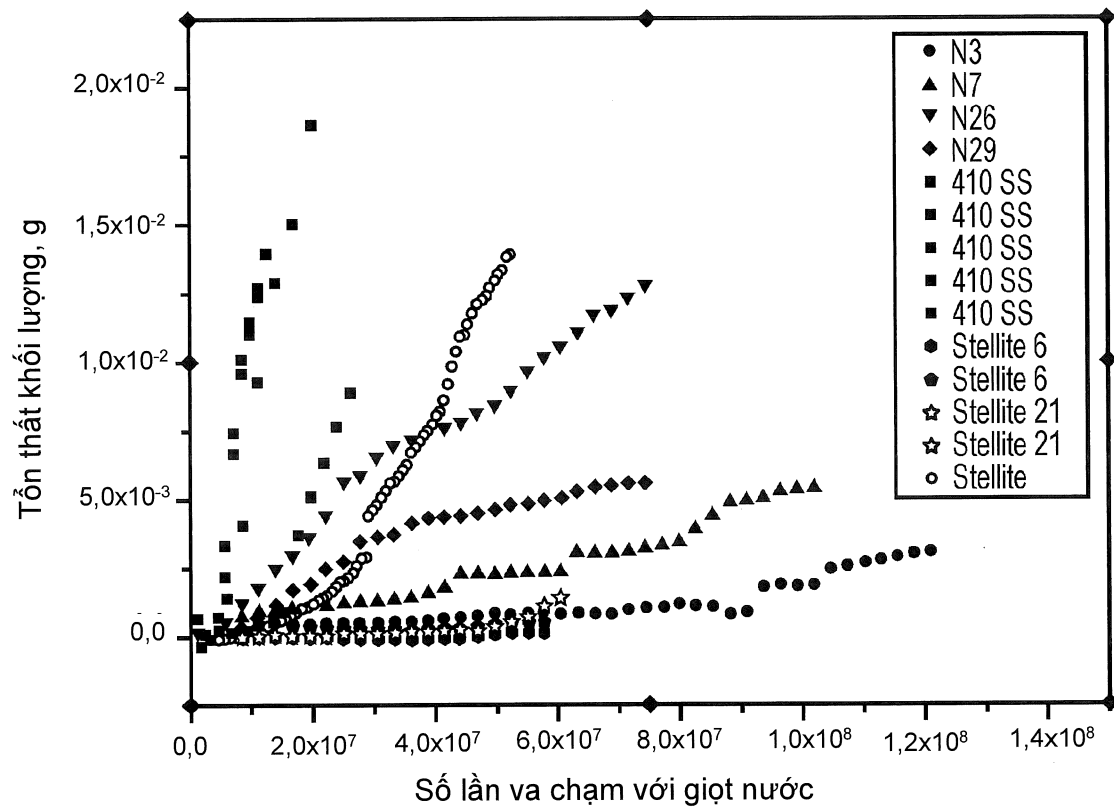


FIG. 2

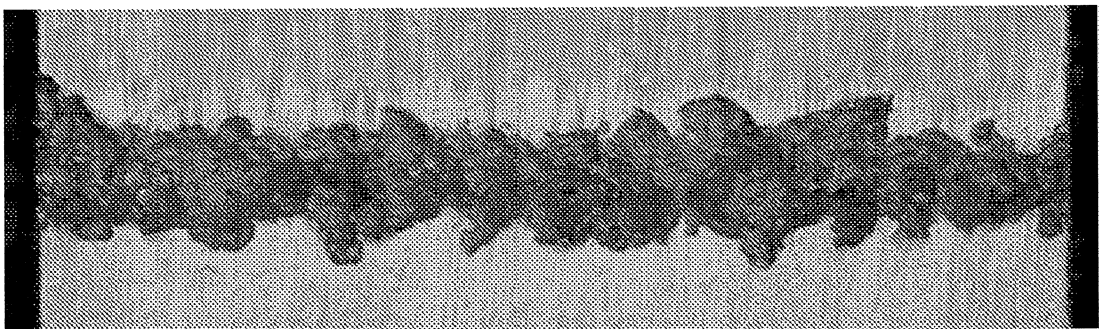


FIG. 3

3/10

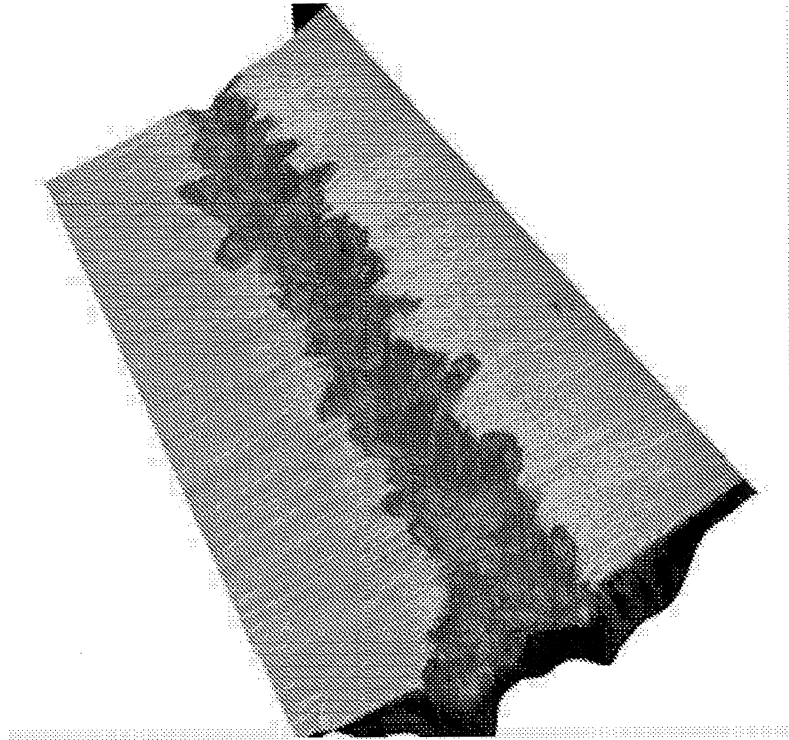


FIG. 4

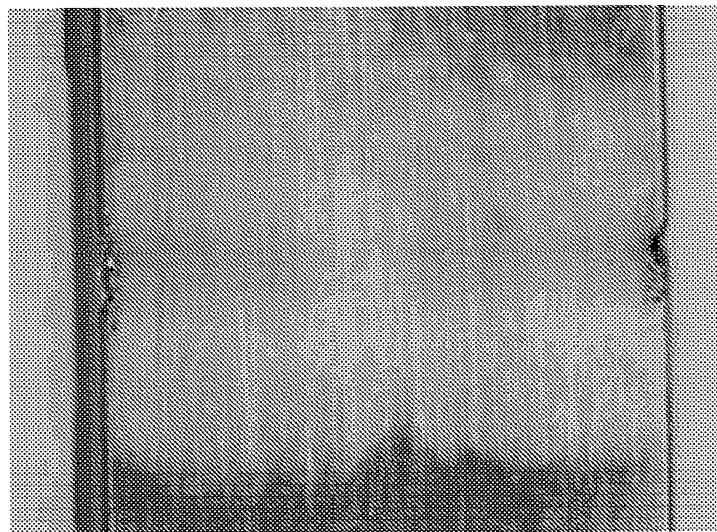


FIG. 5

4/10

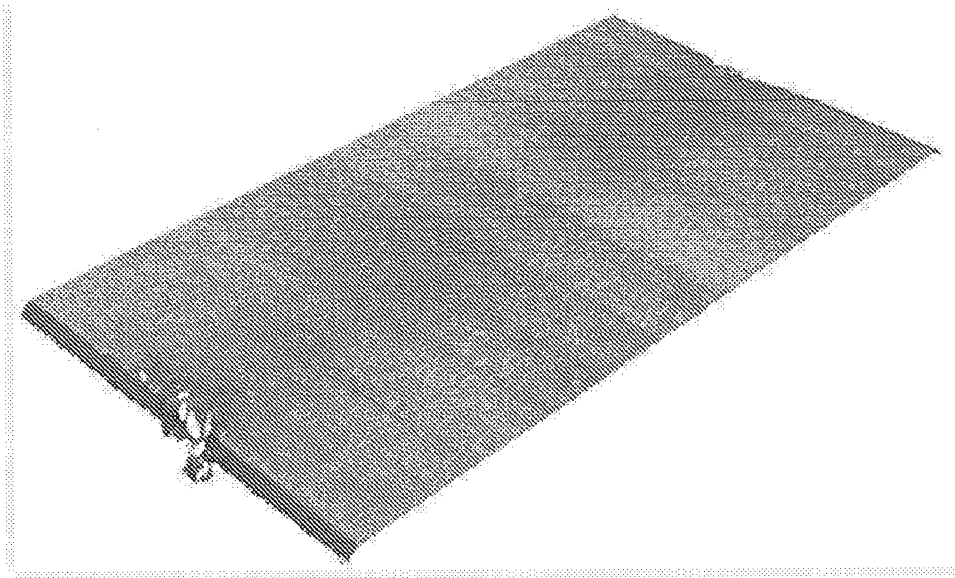


FIG. 6

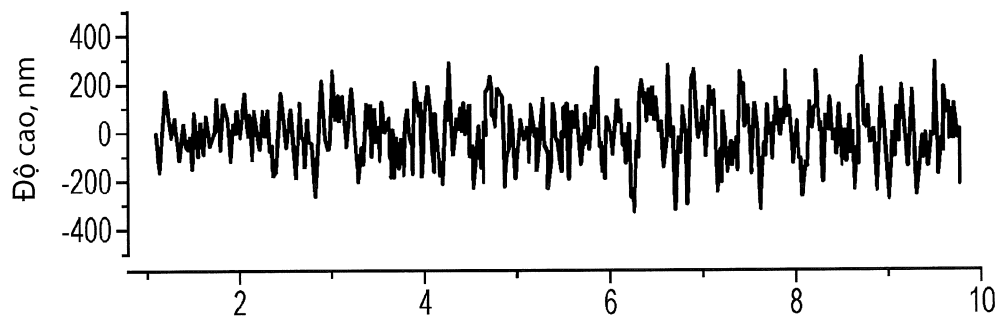


FIG. 7

5/10

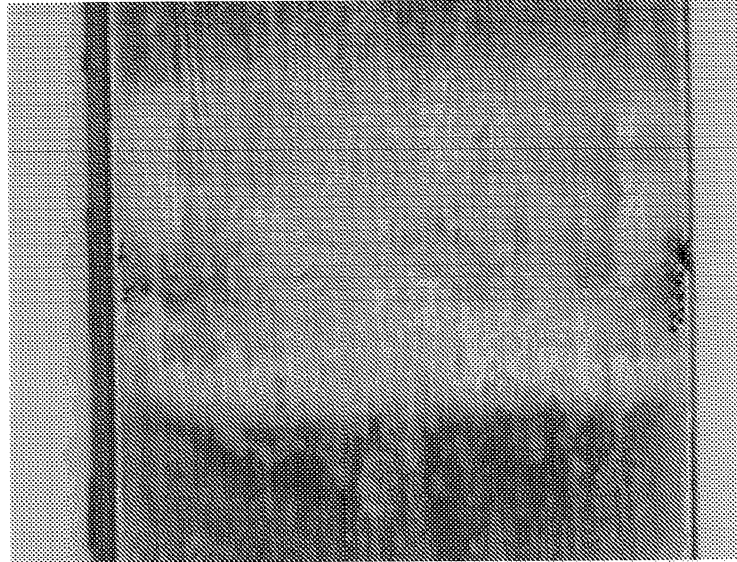


FIG. 8

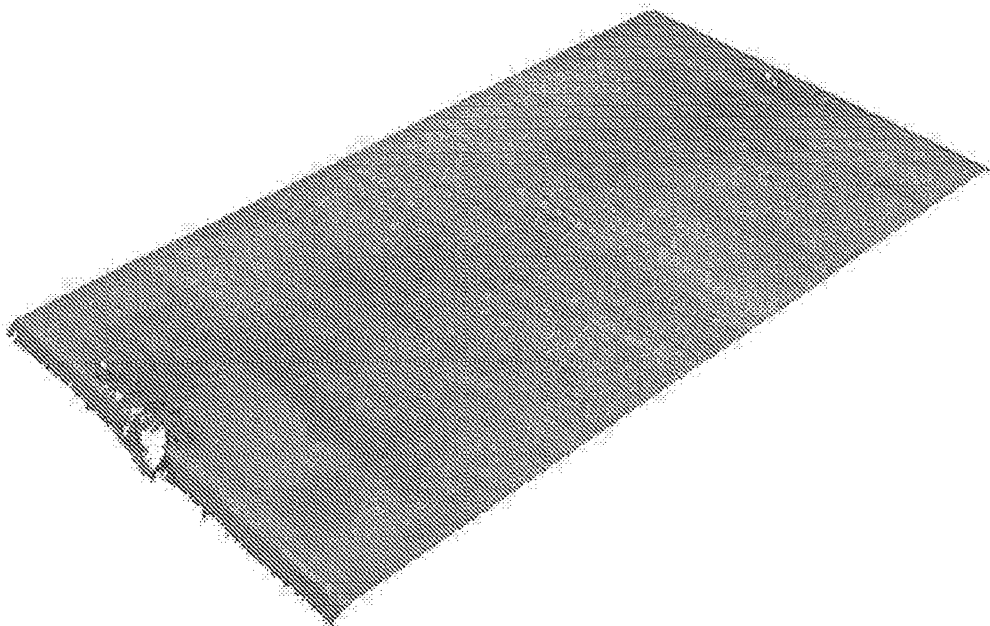


FIG. 9

6/10

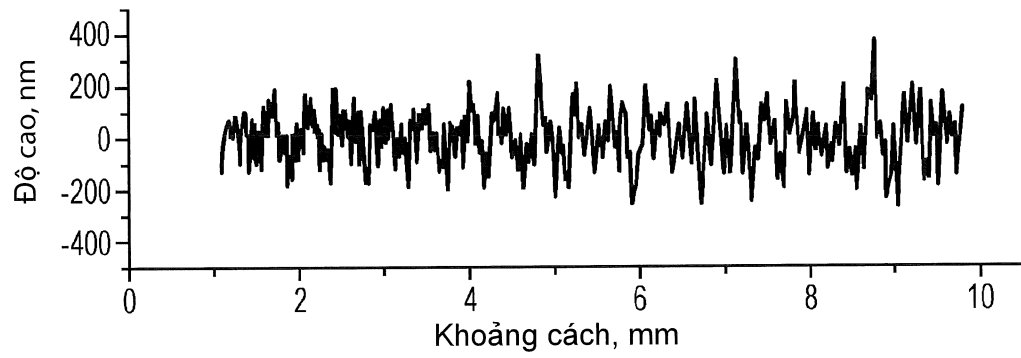


FIG. 10

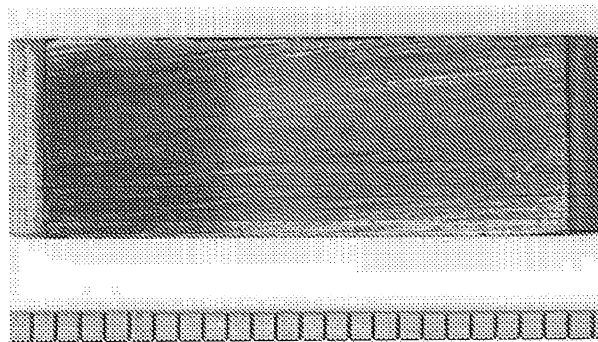


FIG. 11

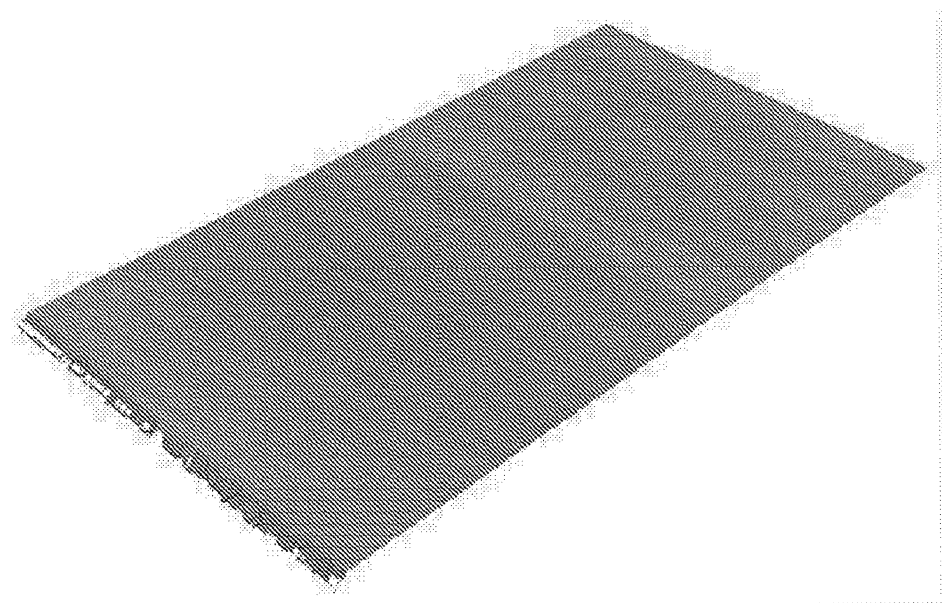


FIG. 12

7/10

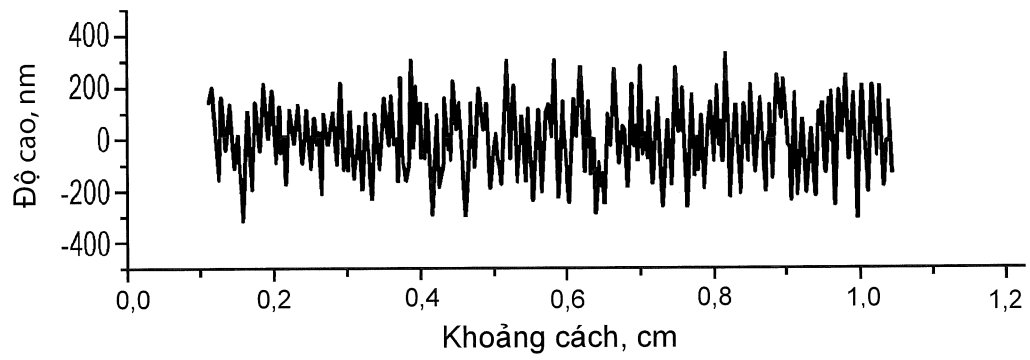


FIG. 13

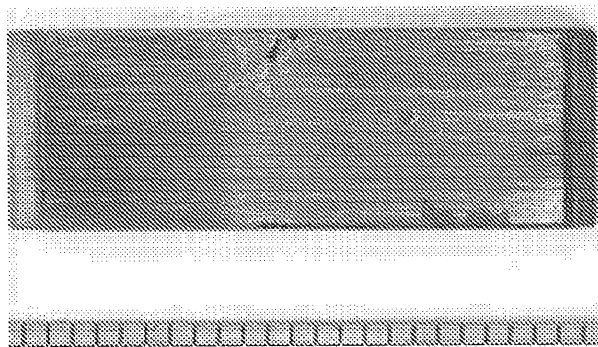


FIG. 14

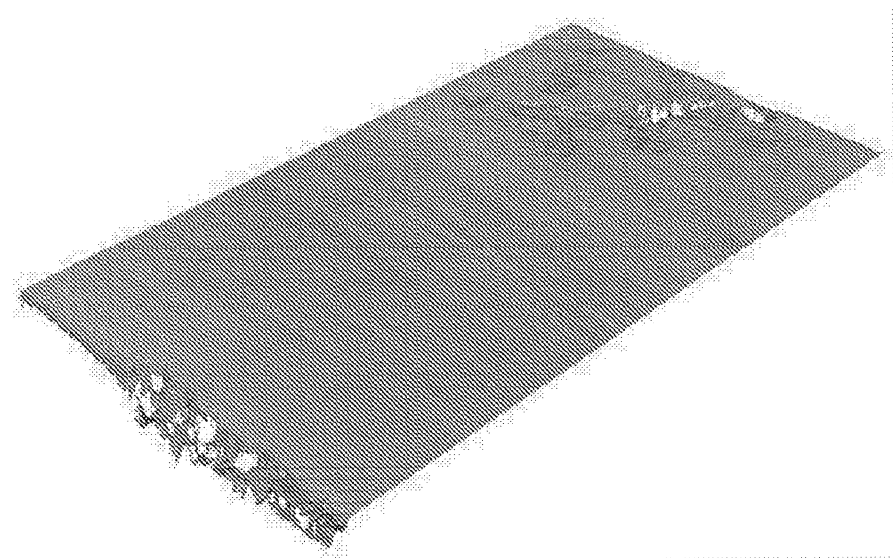


FIG. 15

8/10

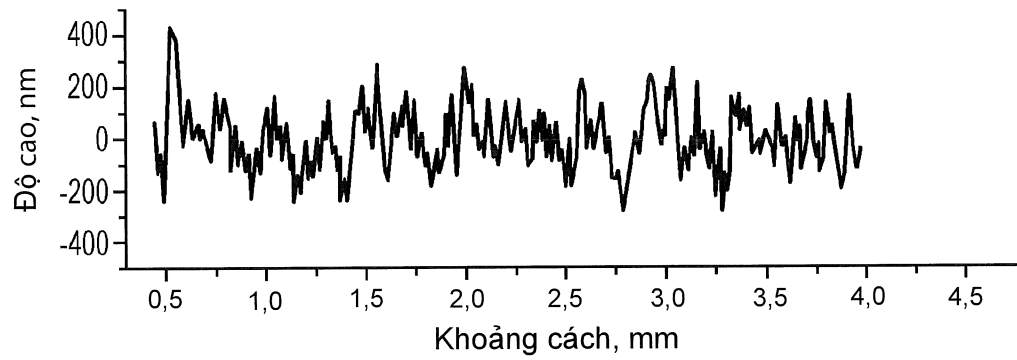


FIG. 16

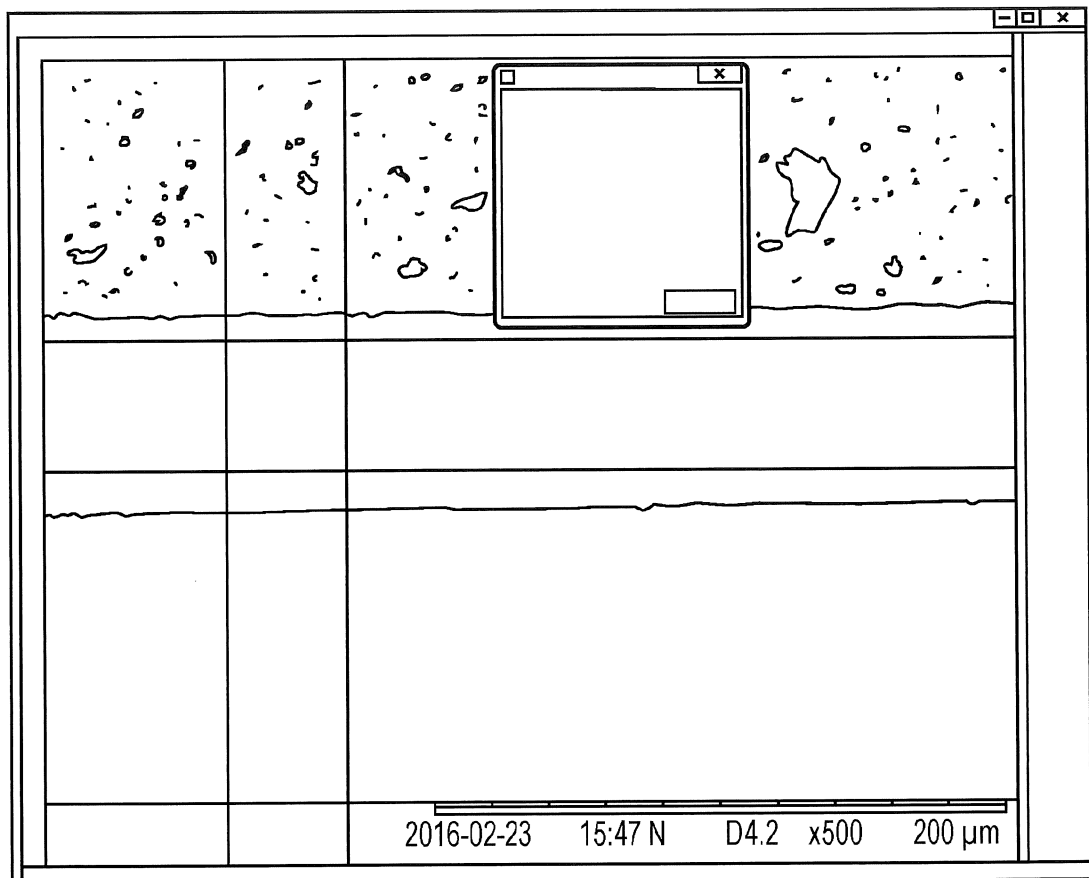


FIG. 17

9/10

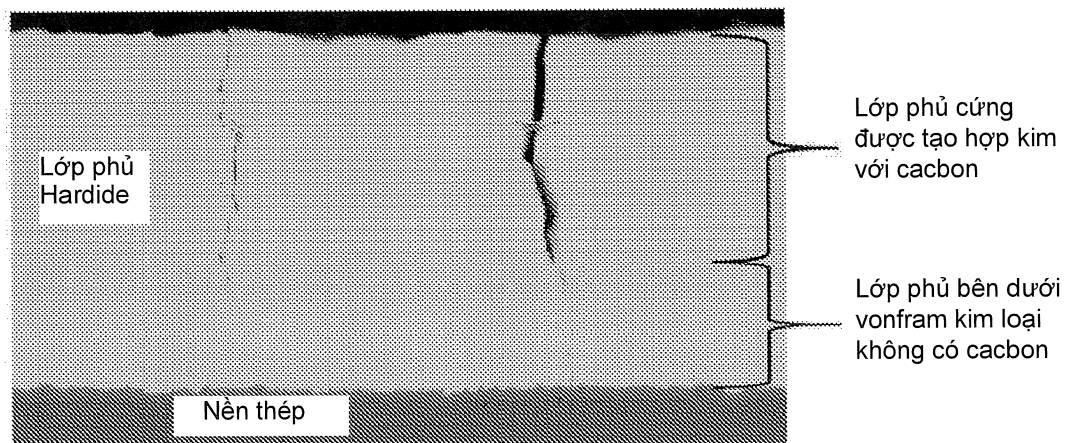


FIG. 18

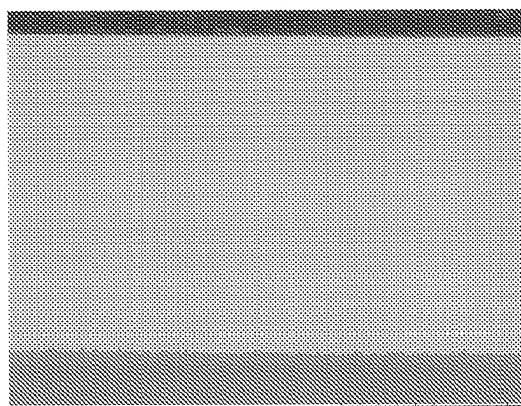
2018-01-17 11:09 NL D5.3 x2.0k 30 μm

FIG. 19

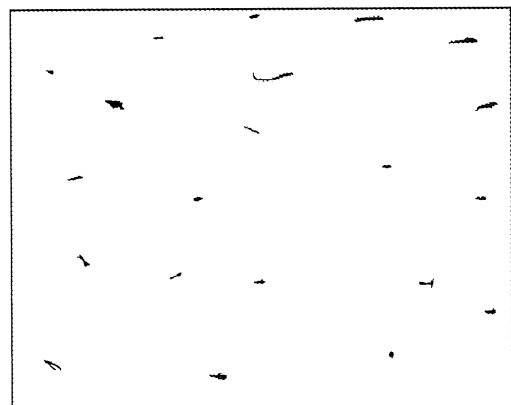
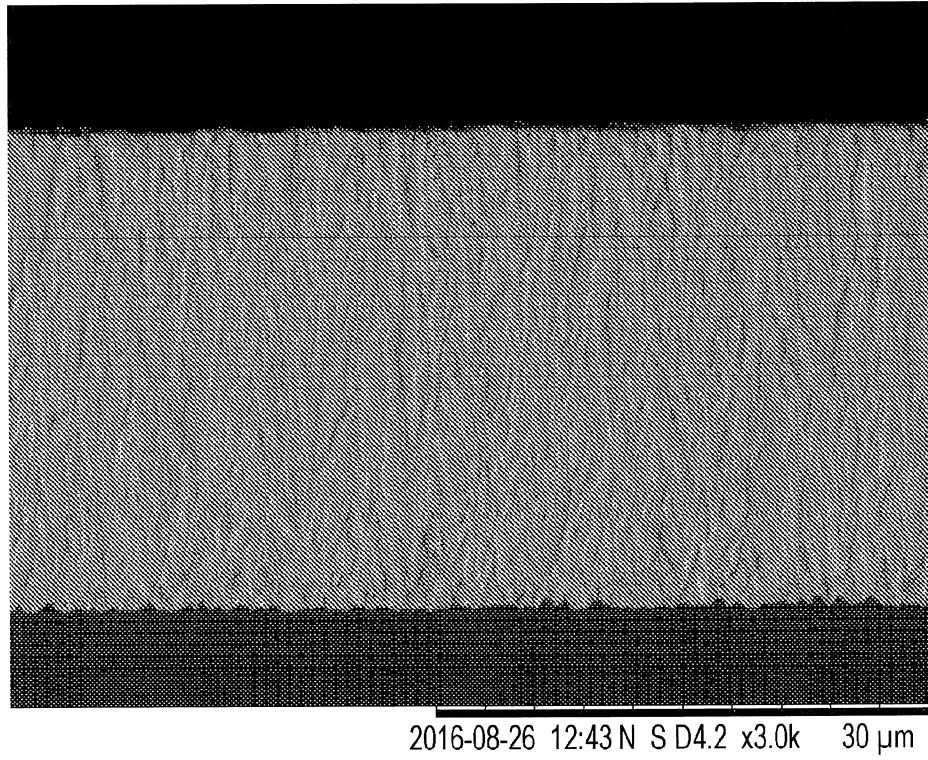


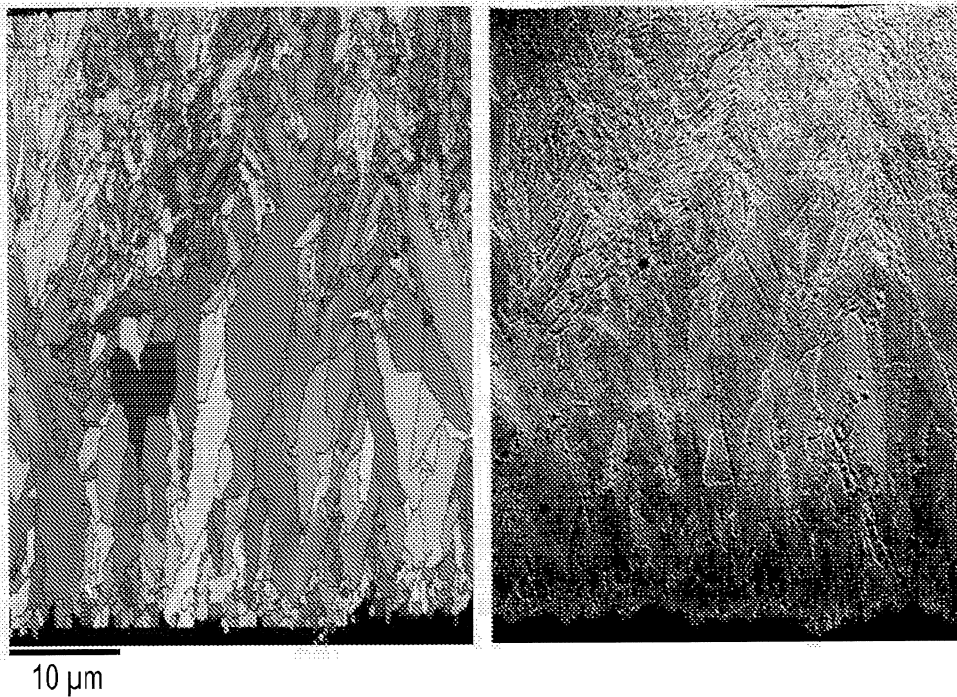
FIG. 20

10/10



2016-08-26 12:43 N S D4.2 x3.0k 30 μ m

FIG. 21



10 μ m

FIG. 22