



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112130** (13) **C2**
(51) МПК (2016.01)

C23C 14/00

C23C 14/24 (2006.01)

C23C 14/54 (2006.01)

B32B 15/04 (2006.01)

F03B 3/12 (2006.01)

F01D 5/28 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2015 02380	(72) Винахідник(и): Мовчан Борис Олексійович (UA), Яковчук Костянтин Ювеналійович (UA), Рудой Юрій Ернстович (UA)
(22) Дата подання заявки: 17.03.2015	(73) Власник(и): МІЖНАРОДНИЙ ЦЕНТР ЕЛЕКТРОНО- ПРОМЕНЕВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ІНСТИТУТУ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О. ПАТОНА НАН УКРАЇНИ, вул. Горького, 68, м. Київ, 03150 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.07.2016	(74) Представник: Горська Ірина Анатоліївна, реєстр. №24
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.04.2016, Бюл.№ 8	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2435872 C2, 10.12.2010 US 7074506 B2, 11.07.2006 EP 0985745 B1, 12.07.2006 В.П. Кузнецов и др. Градиентные комплексные защитные покрытия для монокристаллических турбинных лопаток теплонапряженных ГДТ / В.П. Кузнецов, В.П. Лесников, С.А. Мубояджян, О.В. Репина // Металловедение и термическая обработка металлов. - №5. - 2007 D. Li et al. Cyclic oxidation behavior of β - NiAlDy alloys containing varying aluminium content at 1200 °C / D. Li, L. Wang, H. Peng, X. Zhao, H. Guo, S. Gong // Progress in natural Science: Materials International. - 2012 Vol. 22. - №4. - P. 311-317 David R. Clarke et al. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines / David R. Clarke, M. Oechsner, Nitin P/ Padture et al. // MRSBulletin. - Vol. 37. - October 2012. - P. 891899
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2016, Бюл.№ 14	

(54) ТЕРМОБАР'ЄРНЕ ГРАДІЄНТНЕ МЕТАЛОКЕРАМІЧНЕ ПОКРИТТЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до області одержання нових високотемпературних матеріалів та покриттів, а саме до термобар'єрних металокерамічних покриттів, призначених для теплового захисту деталей енергетичних установок, наприклад газових турбін або двигунів внутрішнього згоряння.

UA 112130 C2

Термобар'єрне градієнтне металокерамічне покриття, яке осаджується на поверхню підкладки шляхом електронно-променевого випаровування та конденсації у вакуумі, що містить жаростійкий зв'язуючий шар, що складається переважно з бета-фази сплаву NiAl та містить диспрозій (Dy), зовнішній керамічний шар і шар оксиду алюмінію між зазначеними шарами, при цьому концентрація диспрозійу в жаростійкому зв'язуючому шарі NiAl градієнтно збільшується від мінімального значення 0-0,01 мас. % на межі з підкладкою до максимального значення 1-15 мас. % на межі з шаром оксиду алюмінію, диспрозій знаходиться у вигляді часток розміром від 5 нанометрів до 20 мікрометрів на повітрі. Застосування винаходу забезпечує підвищення термоциклічної довговічності та експлуатаційної надійності термобар'єрного металокерамічного покриття.

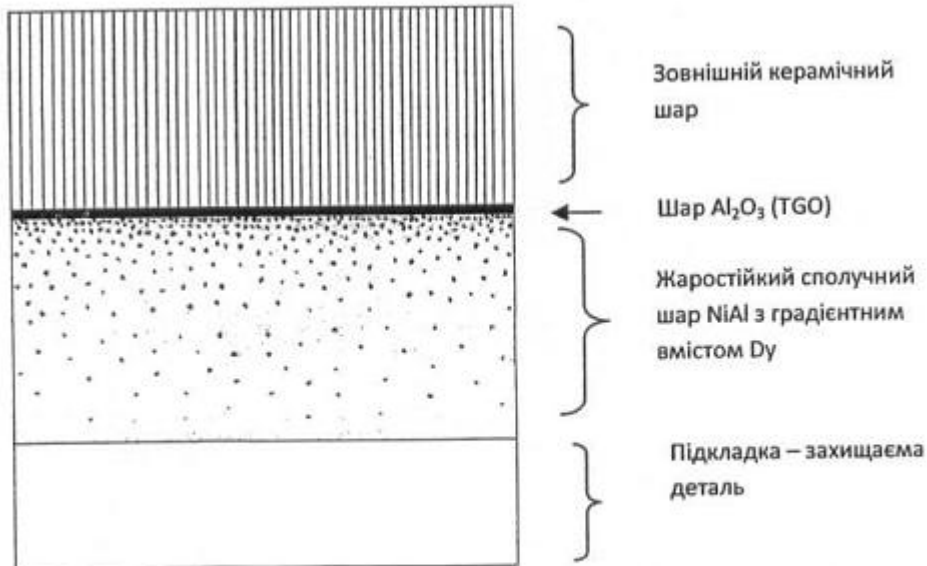


Fig. 2

Винахід належить до галузі отримання нових високотемпературних матеріалів і покриттів шляхом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі, а саме до термобар'єрних металокерамічних покриттів, призначених для теплового захисту деталей сучасних енергетичних установок, наприклад газових турбін або двигунів внутрішнього згоряння.

Поява і широке поширення термобар'єрних (теплозахисних) металокерамічних покриттів обумовлено зростанням потужності і робочої температури газових турбін і необхідністю захисту їх деталей від агресивного впливу високотемпературного газового потоку. Традиційне термобар'єрне металокерамічне покриття, осаджуване на поверхню підкладки (захищуваної деталі), являє собою багат шарову композицію: жаростійкий сполучний шар, що наноситься на поверхню підкладки, і зовнішній керамічний шар з низьким рівнем теплопровідності (як правило, на основі $ZrO_2-Y_2O_3$). Між цими шарами знаходиться тонкий шар товщиною близько 0,8 мкм на основі Al_2O_3 (так званий TGO-thermally grown oxide, термічно вирощений оксид), що забезпечує адгезійний зв'язок шарів покриття (Фіг. 1). Як правило, жаростійкий сполучний шар і зовнішній керамічний шар наносяться шляхом декількох окремих технологічних процесів, наприклад дифузійним насиченням, катодним розпиленням, плазмовим напиленням, електронно-променевим випаровуванням і конденсацією у вакуумі (Electron Beam Physical Vapor Deposition-EB-PVD).

Розвиток і вдосконалення сучасних термобар'єрних металокерамічних покриттів відбувається в напрямку підвищення функціональних характеристик кожного з шарів покриття шляхом оптимізації їх складу та структури. Як матеріал жаростійкого сполучного шару використовують сплави типу M-Cr-Al-Y (де M - це Ni, Co, Fe, взяті окремо або в комбінації), але їх рівень жаростійкості різко знижується при температурі вище 1150 °C. Сплави на основі алюмініду нікелю (β -модифікація NiAl) мають більш високий рівень жаростійкості до температури 1200 °C і тому знайшли широке застосування для нанесення жаростійкого сполучного шару термобар'єрних металокерамічних покриттів.

Довговічність термобар'єрних металокерамічних покриттів при високій температурі в умовах теплових багаторазово в чому визначається процесами окислення поверхні жаростійкого сполучного шару NiAl (в основному швидкістю росту шару Al_2O_3 на межі контакту NiAl/зовнішній керамічний шар і адгезією шару Al_2O_3). Уповільнення процесів окислення поверхні жаростійкого сполучного шару NiAl сприятиме збільшенню часу до сколювання (відшарування) зовнішнього керамічного шару і, відповідно, підвищенню довговічності термобар'єрного металокерамічного покриття. Для підвищення рівня жаростійкості сполучний шар NiAl додатково легують введенням різних хімічних елементів або сполук.

У патенті США № 5,975,852 "Thermal barrier coating system and method therefor" від 2 листопада 1999 р., автори - Nagaraj B.A., Schaeffer J.C., Rosenzweig M.A., запропоновано термобар'єрне металокерамічне покриття, що містить сплав NiAl стехіометричного складу, на поверхні якого знаходиться шар оксиду алюмінію, поверх якого знаходиться зовнішній керамічний шар. Кращим варіантом є використання сплаву з алюмінідами нікелю Ni - 49,8 ат. % Al (бета-фази), що містить до 1 ат. % активного до кисню елемента, вибраного з групи, що включає Y, Hf, Ce і Zr. Доцільно також введення благородного металу (Pt, Rh, Pd) в поверхневий шар NiAl з метою поліпшення жаростійкості і зчеплення шару оксиду алюмінію з поверхнею NiAl.

У патенті США № 6,620,524 "Nickel aluminide coating and coating systems formed therewith" від 16 вересня 2003 року, автори - Pfaendtner J.A., Rigney J.D., Darolia R., Corderman R.R., Nardi R.A., пропонується термобар'єрне металокерамічне покриття для захисту поверхні жароміцних сплавів, що містить шар з бета-фази NiAl, що містить нікель і від 30 до 60 ат. % алюмінію, від 2,25 до 4 ат. % гафнію, а також від 2 до 15 ат. % хрому, від 0,1 до 5 ат. % титану, танталу або кремнію, від 0,01 до 1,5 ат. % цирконію. Подібні покриття, що володіють більш високим опором до сколювання керамічного шару, отримують шляхом спільного електронно-променевого випаровування NiAl та відповідних хімічних елементів.

Для підвищення термостійкості термобар'єрних металокерамічних покриттів до складу шару NiAl вводять дисперсні керамічні частинки, що сприяє зміцненню цього шару і підвищує опір сколюванню зовнішнього керамічного шару. Наприклад, в патенті США № 6,887,589 "Nickel aluminide coating and coating systems formed therewith" від 3 травня 2005 р., автори - Darolia R., Rigney J. D., Walston W.S., Pfaendtner J.A., Boutwell B.A.R., Spitsberg I., Ruud J.A., запропоновано покриття з бета-фази NiAl, що містить цирконій в твердому розчині і дисперсні керамічні частинки розміром від 1 до 2000 нанометрів (оксиди, нітриди, карбіди цирконію, хрому, танталу або кремнію, в кількості від 0,5 до 5 об. %), стабільні до температури 1300 °C і зміцнюючі NiAl.

Відомо також [Guo Hong-Bo, Wang Xiao-Yan, Li Ji, Wang Shi-Xing, Gong Sheng-Kai. Effect of Dy on cyclic oxidation resistance of NiAl alloy // Trans.Nonferrous Met.Soc.China. - 2009. - No.19. - P. 1185-1189], що отриманий електродуговою плавкою литий сплав NiAl, що містить гомогенно розподілений в об'ємі сплаву такий активний рідкісноземельний елемент, як диспрозій в кількості 0,2...0,4 мас. %, володіє приблизно однаковою жаростійкістю з литим сплавом NiAl без добавок диспрозю при ізотермічному окислюванні при 1200 °С. При підвищенні концентрації диспрозю в сплаві NiAl до 1,8 мас. % швидкість ізотермічного окислення сплаву збільшується приблизно в 2 рази в порівнянні з литим сплавом NiAl з добавками 0,2...0,4 мас. % Dy. При циклічному окислюванні (цикл тривалістю 1 год. при температурі 1200 °С з наступним охолодженням до кімнатної температури) жаростійкість сплаву NiAl без добавок диспрозю була найнижчою, при цьому відзначена втрата маси зразків близько 0,4 мг/см² після 100 термоциклів. Зразки сплавів NiAl, що містять добавки диспрозю в кількості 0,2...0,4 мас. % показали найбільш високий опір циклічному окисленню (приріст маси не перевищував 0,5...0,6 мг/см² після 100 циклів). При підвищенні концентрації гомогенно розподіленого диспрозю в сплаві NiAl до 1,8 мас. % відбувається зниження опору циклічному окисленню (приріст маси зразків досягає 1,5 мг/см² після 100 циклів) в результаті збільшення швидкості окислення сплаву і утворення товстої оксидної окалини на поверхні, яка потім швидко сколюється при теплозмінах. Як встановлено, диспрозій приблизно в 4 рази знижує розмір зерен і очищає межі зерен сплаву NiAl, виділяючись у вигляді окремо розташованих часток як по межах зерен у вигляді фази DyNi₂Al₃, так і всередині зерен у вигляді фаз DyNi₂Al₃ і DyNiAl розміром 10...15 мкм.

Аналогічні результати підвищення жаростійкості і опору циклічному окисленню отримані авторами [Guo Hong-Bo, Wang Shi-Xing, Wang Xiao-Yan, Gong Shengkai. Cyclic oxidation behaviours of EB-PVD Dy doped β-NiAl coatings at 1100 °С // International Journal of Modern Physics B - 2010. - Vol.24, No.15-16. - P. 3143-3148] на зразках з жароміцних сплавів на основі нікелю, на поверхню яких наносили покриття NiAlDy методом електронно-променевого випаровування у вакуумі попередньо виплавлених зливків діаметром 64,5 мм. Встановлено, що при введенні до складу покриттів NiAl від 0,2 до 1,8 мас. % диспрозю відбувається подрібнення зерен структури осажденного конденсаційного покриття β-NiAl, при цьому диспрозій виділяється у вигляді фаз Al₃Dy. Зразки з конденсаційним покриттям β-NiAl, що містять добавки диспрозю в кількості 0,2...0,4 мас. % показали більш низьку швидкість окислення і більш високий опір циклічному окисленню, ніж зразки з покриттям, що не містить добавок диспрозю. При збільшенні вмісту диспрозю в покритті до 1,8 мас. % швидкість окислення покриття збільшувалася. Позитивний ефект на опір циклічному окисленню від введення добавок диспрозю до складу покриття пов'язаний, на думку авторів, з поліпшенням адгезії зростаючого шару Al₂O₃ з поверхнею β-NiAl.

Характерною особливістю наведених вище патентів і результатів досліджень, а також і багатьох інших аналогічних публікацій, є прагнення гомогенно легувати жаростійкий сполучний шар NiAl максимально можливою кількістю активних хімічних елементів і сполук (або модифікувати його мікроструктуру) для підвищення жаростійкості і термічної стабільності, а також для поліпшення адгезії шару Al₂O₃, в результаті чого підвищується загальна довговічність термобар'єрного покриття.

Представляється доцільним подальше вдосконалення термобар'єрних металокерамічних покриттів з жаростійким сполучним шаром NiAl проводити в напрямі як економного легування за рахунок створення градієнтних по складу і структурі покриттів, так і шляхом нанесення подібних багатшарових структур за один технологічний процес. Крім того, створення мікроструктури, в якій матриця матеріалу жаростійкого сполучного шару NiAl буде містити градієнтно розподілені наночастинки активного хімічного елемента, сприятиме підвищенню термічної стабільності покриття.

Найбільш близьким за сукупністю ознак і тому вибраним за прототип є термобар'єрне металокерамічне покриття, запропоноване в патенті США № 6,255,001 "Bond coat for a thermal barrier coating and method therefor" від 03 липня 2001 року, автор - Darolia R. В цьому патенті запропоновано термобар'єрне металокерамічне покриття, яке наносять на поверхню підкладки (захищеної деталі) шляхом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі, що містить жаростійкий сполучний шар зі сплаву NiAl переважно бета-фази і зовнішній керамічний шар, при цьому між цими шарами може знаходитись шар оксиду алюмінію.

Недоліком всіх вище перерахованих термобар'єрних металокерамічних покриттів є гомогенні склад і структура жаростійкого сполучного шару на основі NiAl (без легуючих елементів або з рівномірно розподіленими по товщині жаростійкого сполучного шару однією або декількома легуючими добавками). З точки зору підвищення жаростійкості цього шару і довговічності зовнішнього керамічного шару найбільший вплив роблять легуючі добавки біля

межі розділу метал/кераміка, при цьому легуючі добавки, що розташовуються в усьому іншому обсязі жаростійкого сполучного шару, грають менш значиму роль і їх зміст може бути знижено.

Суть винаходу

Завданням цього винаходу є подальше підвищення термоциклічної довговічності та експлуатаційної надійності термобар'єрного металокерамічного покриття, осаджуваного на поверхню підкладки (захищуваної деталі) шляхом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі, що включає жаростійкий сполучний шар з переважно бета-фази сплаву NiAl, зовнішній керамічний шар і шар оксиду алюмінію між цими шарами, за рахунок створення градієнтного по складу і структурі жаростійкого сполучного шару NiAl.

Поставлена задача вирішена тим, що запропоновано термобар'єрне градієнтне металокерамічне покриття, осаджуване на поверхню підкладки шляхом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі, що включає жаростійкий сполучний шар з переважно бета-фази сплаву NiAl, що містить диспрозій, зовнішній керамічний шар і шар оксиду алюмінію між цими шарами, в якому, згідно винаходу, концентрація диспрозій (Dy) в жаростійкому сполучному шарі NiAl градієнтно зростає від мінімального значення 0-0,01 % по масі біля межі з підкладкою до максимального значення 1-15 % по масі біля межі із шаром оксиду алюмінію, при цьому диспрозій міститься у вигляді частинок фаз $Ni_xAl_yDy_z$ розміром від 5 нанометрів до 20 мікрометрів.

Авторами винаходу несподівано знайдено, що, на відміну від даних [Guo Hong-Bo, Wang Xiao-Yan, Li Ji, Wang Shi-Xing, Gong Sheng-Kai. Effect of Dy on cyclic oxidation resistance of NiAl alloy // Trans.Nonferrous Met.Soc.China. - 2009. - No.19. - P. 1185-1189], що показують різке зниження жаростійкості сплаву NiAl, що містить диспрозій, при підвищенні концентрації диспрозійу до 1,8 мас% в результаті збільшення швидкості окислення та утворення товстої оксидної окалини, градієнтний розподіл металевого диспрозійу в жаростійкому сполучному шарі NiAl з його максимальною концентрацією до 15 % за масою біля межі контакту із шаром оксиду алюмінію (фіг. 2), забезпечує підвищення термоциклічної довговічності термобар'єрного градієнтного металокерамічного покриття за рахунок підвищення опору окисленню поверхні жаростійкого сполучного шару NiAl (на межі контакту із шаром оксиду алюмінію), а також збільшення адгезії шару оксиду алюмінію, що росте на поверхні жаростійкого сполучного шару NiAl та зчеплений з зовнішнім керамічним шаром.

Диспрозій, градієнтно розподілений в жаростійкому сполучному шарі NiAl, Фіг. 3, міститься переважно у вигляді частинок фаз $Ni_xAl_yDy_z$ різної форми розміром від 5 нанометрів до 20 мікрометрів, що виділяються всередині і по межах зерен NiAl (із збільшенням концентрації диспрозійу розмір цих частинок також збільшується). Позитивний ефект досягається завдяки підвищенню термічної стабільності жаростійкого сполучного шару NiAl в результаті виділення в ньому частинок, що містять диспрозій, при максимальній концентрації диспрозійу біля межі із шаром оксиду алюмінію (в зоні контакту з шаром TGO на основі Al_2O_3), завдяки чому поліпшується адгезія шару Al_2O_3 і сповільнюється швидкість його росту (підвищується жаростійкість), що призводить до різкого збільшення термоциклічної довговічності термобар'єрного градієнтного металокерамічного покриття. Крім того, градієнтний розподіл диспрозійу в жаростійкому сполучному шарі доцільний і з точки зору економії цього рідкісноземельного елемента.

Доцільно також, щоб жаростійкий сполучний шар NiAl додатково містив один або кілька хімічних елементів, що підвищують його жаростійкість, наприклад, Y або Hf. При такому рішенні спільний вплив диспрозійу і додаткових хімічних елементів, що вводяться, забезпечить підвищення опору окисленню жаростійкого сполучного шару NiAl і рівень адгезії шару TGO, що призведе до підвищення стійкості зовнішнього керамічного шару проти сколювання.

Переважним способом отримання термобар'єрних градієнтних металокерамічних покриттів з жаростійким сполучним шаром NiAl, що містить градієнтно розподілений диспрозій, є метод електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі.

Доцільно також отримувати термобар'єрне градієнтне металокерамічне покриття шляхом електронно-променевого випаровування у вакуумі відповідних металів, сплавів і керамік та їх конденсації на поверхні підкладки за один технологічний процес на одній електронно-променевій установці шляхом послідовного нанесення жаростійкого сполучного шару NiAl з градієнтним розподілом вмісту диспрозійу та зовнішнього керамічного шару.

Доцільно також отримувати шар оксиду алюмінію між жаростійким сполучним шаром NiAl, що містить градієнтно розподілений диспрозій, і зовнішнім керамічним шаром шляхом термічної обробки (окисдування) в процесі нанесення термобар'єрного градієнтного металокерамічного покриття.

Доцільно також отримувати шар оксиду алюмінію між жаростійким сполучним шаром NiAl, що містить що містить градієнтно розподілений диспрозій, і зовнішнім керамічним шаром шляхом термічної обробки (оксидування) у вакуумі або на повітрі після нанесення термобар'єрного градієнтного металокерамічного покриття.

5 Технічна суть і принцип дії винаходу пояснюється на прикладах виконання з посиланнями на прикладені креслення.

Фіг. 1 представляє схему будови традиційного термобар'єрного покриття, нанесеного на підкладку-захищувану деталь, що містить жаростійкий сполучний шар NiAl, шар Al_2O_3 і зовнішній керамічний шар.

10 Фіг. 2 представляє схему будови термобар'єрного градієнтного покриття, нанесеного на підкладку-захищувану деталь, що містить жаростійкий сполучний шар NiAl з градієнтним розподілом диспрозю, вміст якого збільшується від межі розділу з жароміцним сплавом-підкладкою і досягає максимальної концентрації біля межі з шаром Al_2O_3 , шар Al_2O_3 і зовнішній керамічний шар.

15 Фіг. 3а представляє мікроструктуру термобар'єрного градієнтного металокерамічного покриття з жаростійким сполучним шаром NiAl, який містить градієнтно розподілений диспрозій, на підкладці-жароміцному сплаві ЖС32.

Фіг. 3б ілюструє частинки, що містять диспрозій, всередині жаростійкого сполучного шару NiAl, зображеного на Фіг. 3а.

20 Фіг. 4 представляє розподіл хімічних елементів в термобар'єрному градієнтному металокерамічному покритті на межі розділу жаростійкого сполучного шару NiAl, що містить градієнтно розподілений диспрозій, із шаром оксиду алюмінію та зовнішнім керамічним шаром $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

25 Фіг. 5. представляє термоциклічну довговічність термобар'єрних металокерамічних покриттів залежно від вмісту диспрозю в жаростійкого сполучному шарі NiAl на межі контакту із шаром оксиду алюмінію.

Сутність запропонованого винаходу ілюструється експериментальними даними, що демонструють склад, мікроструктуру і властивості термобар'єрних градієнтних металокерамічних покриттів з жаростійким сполучним шаром NiAl, що містить градієнтно розподілений диспрозій. Жаростійкий сполучний шар NiAl отримували шляхом прямого електронно-променевого випаровування у вакуумі при тиску залишкових газів 5×10^{-3} Па сплавів NiAl (у вигляді попередньо сплавлених таблеток діаметром близько 60 мм і масою близько 100 г), сплавів NiAlDy (у вигляді попередньо сплавлених таблеток діаметром близько 60 мм і масою близько 100 г), сплавів NiAlDy з іншими добавками рідкісноземельних металів (у вигляді попередньо сплавлених таблеток діаметром близько 60 мм і масою близько 100 г), металевих диспрозю (у вигляді сплавлених таблеток масою 30 г), розташованих в мідних водоохолоджуваних тиглях діаметром 70 мм або лунках діаметром 60 мм. Гафній в жаростійкий сполучний шар вводили шляхом випаровування прутків цього металу діаметром 16 мм з окремо розташованого мідного водоохолоджуваного тигля. У ряді випадків використовувалося спільне випаровування двох компонентів з розташованих поруч тиглів, наприклад NiAl і Dy або Hf.

40 Для створення шару TGO на основі оксиду алюмінію, розташованого на поверхні жаростійкого сполучного шару NiAl, використовували термічну обробку (оксидування) поверхні цього шару після його осадження шляхом нагрівання зразків у вакуумній камері електронно-променевої установки або напуску реактивного газу (кисню) всередину вакуумної камери в процесі нагрівання зразків і нанесення зовнішнього керамічного шару.

45 Зовнішній керамічний шар отримували шляхом електронно-променевого випаровування у вакуумі при тиску залишкових газів $1,3 \times 10^{-2}$ Па пресованих і спечених зливків ZrO_2 - 8 мас. % Y_2O_3 діаметром 68,5 мм, що розміщувались в мідних водоохолоджуваних тиглях діаметром 70 мм. Як підкладки використовували зразки діаметром 12,7 мм і товщиною 3...4 мм, виготовлені з жароміцного сплаву типу ЖС32 наступного хімічного складу (мас. %): Co - 9,0; W - 8,5; Al - 5,9; Cr - 4,9; Ta - 4,0; Re - 4,0; Nb - 1,6; Mo - 1,0; C - 0,15; B - 0,015; Ni - осн. Покриття наносили на поверхню зразків, закріплених в оснащенні, що обертається зі швидкістю 30 об/хв, температура зразків у процесі нанесення термобар'єрного покриття становила 850...950 °C, товщина жаростійкого сполучного шару NiAl становила близько 45...50 мкм, товщина нанесеного зовнішнього керамічного шару становила 120...150 мкм.

Термічну обробку зразків з нанесеними покриттями проводили у вакуумі при температурі 1080 °C протягом 2...4 годин.

60 Мікроструктуру отриманих термобар'єрних градієнтних металокерамічних покриттів, а також їх товщину вивчали за допомогою оптичного мікроскопа PolivarMet і скануючого електронного мікроскопа CamScan 4D. Хімічний склад визначали за допомогою EDX приставки INCA-200 до

скануючого електронного мікроскопу. Мікротвердість шарів покриття визначали на приставці Micro-Duromat 4000E з використанням стандартного алмазного індентора при навантаженні 0,49 Н з фіксованими швидкістю навантаження і часом витримки під навантаженням. Тонку структуру термобар'єрних градієнтних металокерамічних покриттів досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на приладі Hitachi H-800 при енергії прискорених електронів 150...200 кеВ.

Термоциклічну довговічність термобар'єрних металокерамічних покриттів оцінювали шляхом пічних випробувань зразків на повітрі по наступному режиму - нагрівання до температури 1150 °С протягом 7 хв, витримка зразків при цій температурі протягом 45 хв, прискорене охолодження потоком повітря (вентилятором) до температури 40...50 °С протягом 8 хв. Випробування зразків припинялися після руйнування термобар'єрного покриття, за яке приймали відшарування та сколи зовнішнього керамічного шару з 20 % площі поверхні зразка.

ПРИКЛАД 1

Термобар'єрне градієнтне металокерамічне покриття з жаростійким сполучним шаром NiAl, що містить градієнтно розподілений диспрозій, зовнішнім керамічним шаром $ZrO_2 - 8 \text{ мас. \% } Y_2O_3$ та шаром оксиду алюмінію між цими шарами, мікроструктура якого представлена на Фіг. 3а, осаждено методом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі. Оснащення з закріпленими зразками розташовували у вакуумній камері над тиглем зі сплавом NiAl, проводили випаровування цього сплаву з введенням до його складу добавок Dy і осадження на поверхню зразків жаростійкого сполучного шару товщиною близько 45...50 мікрметрів, що містить градієнтно розподілений диспрозій. Після цього проводили осадження зовнішнього керамічного шару товщиною близько 120...150 мкм шляхом випаровування керамічного зливка $ZrO_2 - 8 \text{ мас. \% } Y_2O_3$ з окремо розташованого тигля.

На Фіг. 3б представлена тонка структура жаростійкого сполучного шару з частинками, що виділилися й містять диспрозій. Як показали результати досліджень, розміри частинок сферичної і довгастої форм коливаються від 5 нанометрів до 20 мікрметрів, і їх розміри збільшуються зі збільшенням рівня вмісту диспрозійу в шарі NiAl. Ці частинки виділяються як всередині зерен бета-фази NiAl, так і по межах зерен. Аналіз складу частинок показав, що це потрібні фази з'єднань $Ni_xAl_yDy_z$ (точна ідентифікація фаз ускладнена).

На Фіг. 4 наведено розподіл основних легуючих елементів по товщині в термобар'єрному градієнтному металокерамічному покритті на межі розділу жаростійкого сполучного шару NiAl, який додатково містить градієнтно розподілений диспрозій, з шаром оксиду алюмінію. Концентрація диспрозійу градієнтно змінюється в жаростійкого сполучному шарі, досягаючи максимуму біля межі контакту з шаром оксиду алюмінію (TGO). Вміст нікелю та алюмінію в жаростійкому сполучному шарі забезпечує формування бета-фази.

Для проведення порівняльних випробувань на групу зразків також осаджувати покриття NiAl/ $ZrO_2 - 8 \text{ мас. \% } Y_2O_3$ аналогічної товщини, в якому жаростійкий шар не містив добавок, або містив добавки диспрозійу, рівномірно розподілені по товщині жаростійкого сполучного шару.

На Фіг. 5 наведені результати термоциклічних випробувань термобар'єрних металокерамічних покриттів в залежності від вмісту диспрозійу в жаростійкому шарі NiAl на межі контакту з шаром оксиду алюмінію. Видно, що градієнтний розподіл вмісту диспрозійу в жаростійкому сполучному шарі NiAl в 12-15 разів підвищує термоциклічну довговічність термобар'єрних градієнтних металокерамічних покриттів (в порівнянні з традиційним NiAl/ $ZrO_2 - 8 \text{ мас. \% } Y_2O_3$).

Зазначений позитивний ефект досягається завдяки:

- Градієнтно розподіленим часткам різних фаз, що містить нікель, алюміній і диспрозій, які мають різні форму і розміри (від наночастинок до частинок мікрметрового діапазону) і виділяються всередині і на межах зерен, які змінюють механічні характеристики жаростійкого шару, підвищують його термічну стабільність і гальмують дифузію хімічних елементів з жароміцного сплаву до поверхні жаростійкого сполучного шару,

- Підвищеному вмісту диспрозійу біля межі контакту із шаром оксиду алюмінію (TGO), що підвищує міцність зчеплення TGO з жаростійким сполучним шаром і уповільнює швидкість росту шару TGO (тобто підвищення жаростійкості сполучного шару NiAl).

Слід зазначити, що в разі рівномірної концентрації диспрозійу по всій товщині жаростійкого сполучного шару термоциклічна довговічність термобар'єрних покриттів була на 25...50 % нижче, ніж у покриттів з градієнтним розподілом вмісту диспрозійу (при однаковій концентрації диспрозійу біля межі контакту із шаром оксиду алюмінію).

ПРИКЛАД 2

Термобар'єрне градієнтне металокерамічне покриття з жаростійким сполучним шаром NiAl, що містить градієнтно розподілений диспрозій, шаром оксиду алюмінію і зовнішнім керамічним

шаром ZrO_2 - 8 мас. % Y_2O_3 , отримане у відповідності з прикладом 1, яке відрізняється тим, що додатково містило Hf в кількості 0,05...0,1 %, рівномірно розподілений по товщині градієнтного жаростійкого сполучного шару NiAl.

Термоциклічна довговічність такого покриття на 30...40 % перевершувала довговічність покриттів, в яких жаростійкий сполучний шар з градієнтним розподілом диспрозій не містив добавок гафнію.

ПРИКЛАД 3

Термобар'єрне градієнтне металокерамічне покриття з жаростійким сполучним шаром NiAl, що містить градієнтно розподілений диспрозій, шаром оксиду алюмінію і зовнішнім керамічним шаром ZrO_2 - 8 мас. % Y_2O_3 , отримане у відповідності з прикладом 1, яке відрізняється тим, що додатково містило Y в кількості 0,3...0,7 %, рівномірно розподілений по товщині градієнтного жаростійкого сполучного шару NiAl.

Для створення шару TGO на основі оксиду алюмінію, розташованого на поверхні жаростійкого сполучного шару NiAl, використовували термічну обробку (оксидування) поверхні цього шару після його осадження шляхом нагрівання зразків у вакуумній камері електронно-променевої установки та напуску реактивного газу (кисню) в кількості 300 см³/хв всередину вакуумної камери в процесі нанесення зовнішнього керамічного шару.

Термоциклічна довговічність такого покриття на 20...30 % перевершувала довговічність покриттів, в яких жаростійкий сполучний шар з градієнтним розподілом диспрозій не містив добавок ітрію.

ПРИКЛАД 4

Термобар'єрне градієнтне металокерамічне покриття з жаростійким сполучним шаром NiAl, що містить градієнтно розподілений диспрозій, шаром оксиду алюмінію і зовнішнім керамічним шаром ZrO_2 - 8 мас. % Y_2O_3 , отримане у відповідності з прикладом 1, яке відрізняється тим, що виконано за одностадійною електронно-променевою технологією за один технологічний процес на одній електронно-променевої установці. При цьому жаростійкий сполучний шар NiAl з градієнтним розподілом вмісту диспрозій був отриманий шляхом послідовного прямого електронно-променевого випаровування попередньо сплавленої таблетки NiAlDu з одного джерела (лунки діаметром 63 мм і глибиною 11 мм, розташованої на поверхні обертового мідного водоохолоджуваного випарного пристрою карусельного типу, оснащеного блоком випарників, що містять 5 лунок і 5 тиглів діаметром 70 мм для випаровування зливків). Такими випарними пристроями оснащені сучасні електронно-променеві установки типу УЕ-204, УЕ-207) [Б.А. Мовчан, К.Ю. Яковчук. Електронно-променеві установки для випаровування та осадження неорганічних матеріалів і покриттів // Сучасна електрометалургія. - 2004. - № 2. - С. 10-15]. Встановлена на обертовому валу оснастка із зразками, на поверхню яких наносилося термобар'єрне покриття з жаростійким сполучним шаром NiAl з градієнтним розподілом вмісту диспрозій і зовнішнім керамічним шаром ZrO_2 - 8 мас. % Y_2O_3 , розташовувалась над джерелом з випарованим матеріалом (тобто лункою або тиглем) і в процесі нанесення покриття не переміщувалась. Відразу після завершення випаровування таблетки NiAlDu проводився поворот каруселі на фіксований кут, що забезпечувало переміщення тигля з розміщенням в ньому керамічним зливком на позицію, де раніше знаходилася лунка, і починалося осадження зовнішнього керамічного шару шляхом випаровування зливка ZrO_2 - 8 мас. % Y_2O_3 .

Для створення шару TGO на основі оксиду алюмінію, розташованого на межі контакту градієнтного жаростійкого сполучного шару NiAl і зовнішнього керамічного шару ZrO_2 - 8 мас. % Y_2O_3 , зразки з термобар'єрним градієнтним металокерамічним покриттям після його нанесення піддавали фінішній термічній обробці у вакуумній печі при температурі 1080 °C протягом 2...4 год. при відповідному тиску залишкових газів.

Термоциклічна довговічність зазначеного термобар'єрного градієнтного металокерамічного покриття відповідала термоциклічній довговічності термобар'єрних покриттів з жаростійким сполучним шаром, що має градієнтний розподіл добавок диспрозій, отриманих шляхом спільного одночасного випаровування таблеток сплаву NiAl і диспрозій з двох незалежних розташованих поруч джерел.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Термобар'єрне градієнтне металокерамічне покриття, осаджуване на поверхню підкладки шляхом електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі, що включає жаростійкий сполучний шар, що складається переважно з бета-фази сплаву NiAl і містить диспрозій (Du), зовнішній керамічний шар і шар оксиду алюмінію між зазначеними шарами, яке відрізняється тим, що концентрація диспрозій в жаростійкому сполучному шарі NiAl градієнтно

зростає від мінімального значення 0-0,01 мас. % біля межі з підкладкою до максимального значення 1-15 мас. % біля межі з шаром оксиду алюмінію.

2. Покриття за п. 1, яке **відрізняється** тим, що диспрозій в жаростійкому сполучному шарі міститься переважно у вигляді частинок фаз $Ni_xAl_yDy_z$ розміром від 5 нанометрів до 20 мікрометрів, що виділяються всередині і на межах зерен NiAl.

3. Покриття за п. 1, яке **відрізняється** тим, що жаростійкий сполучний шар NiAl додатково містить один або декілька елементів, вибраних з групи, що включає Y, Hf.

4. Покриття за п. 1, яке **відрізняється** тим, що шар оксиду алюмінію між жаростійким сполучним шаром NiAl, що містить градієнтно розподілений диспрозій, і зовнішнім керамічним шаром, виконаний шляхом термічної обробки, а саме оксидування, в процесі нанесення термобар'єрного градієнтного металокерамічного покриття.

5. Покриття за п. 1, яке **відрізняється** тим, що шар оксиду алюмінію між жаростійким сполучним шаром NiAl, що містить градієнтно розподілений диспрозій, і зовнішнім керамічним шаром, виконаний шляхом термічної обробки, а саме оксидування, у вакуумі або на повітрі після нанесення термобар'єрного градієнтного металокерамічного покриття.

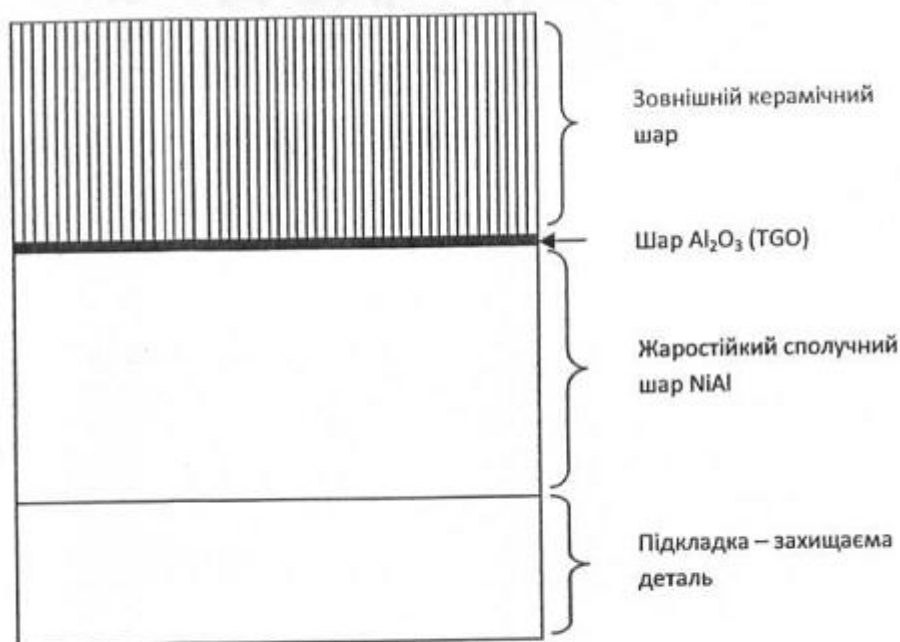
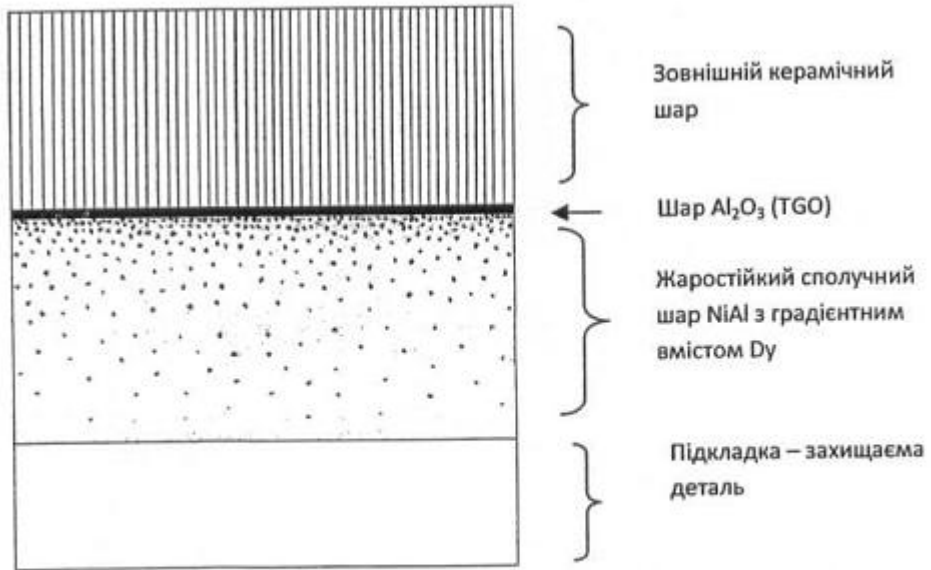
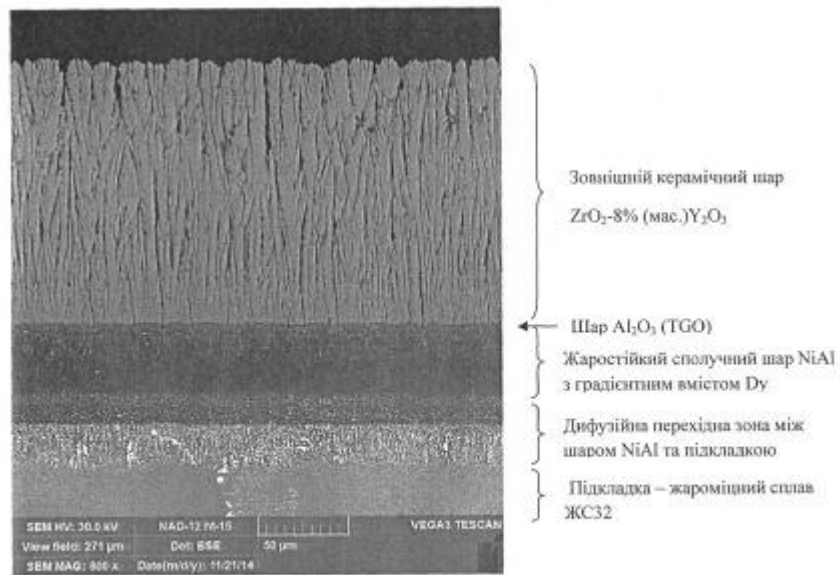


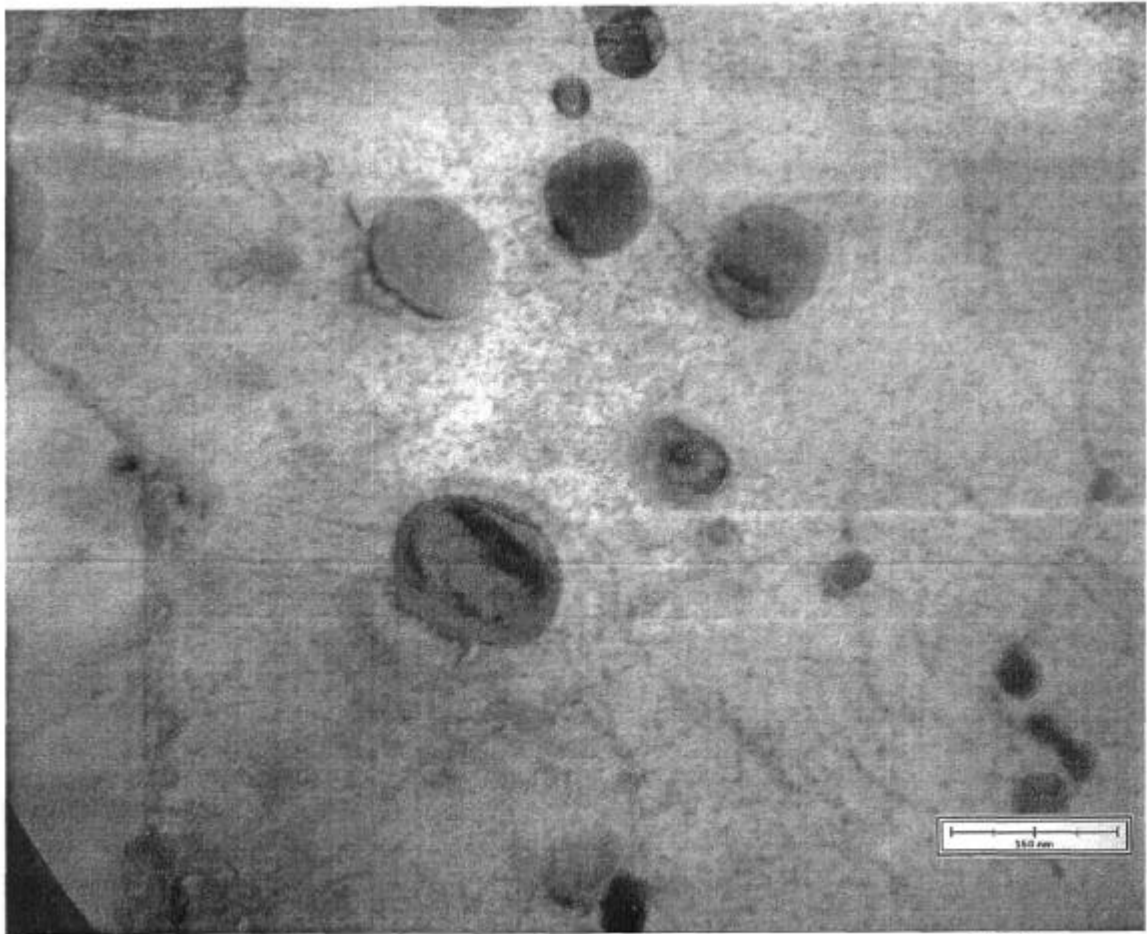
Fig. 1



Фиг. 2

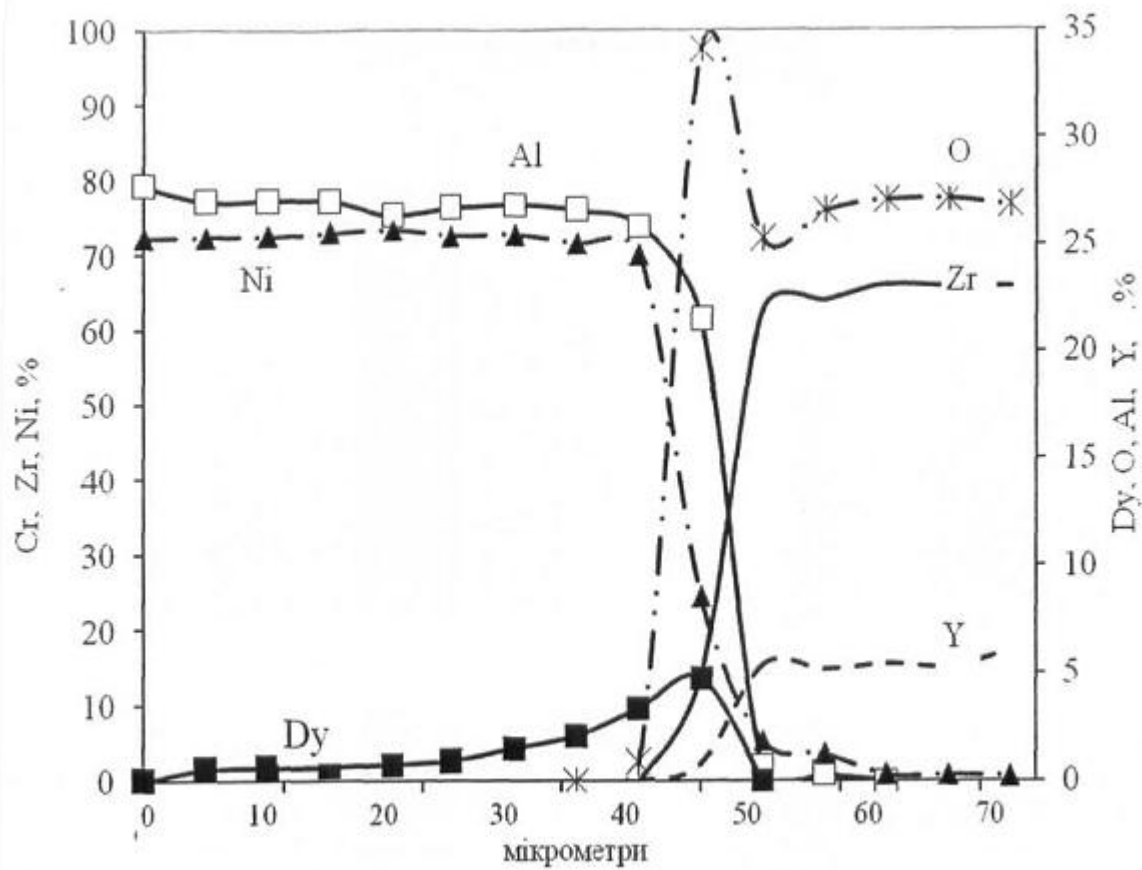


Фиг. 3а

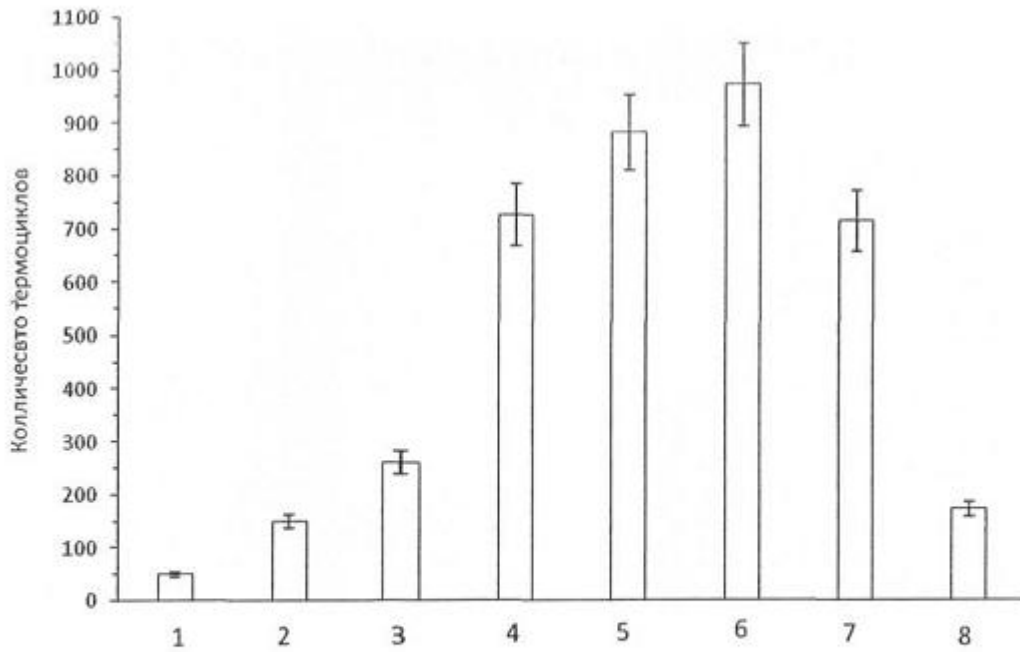


x 70000

Fig. 36



Фиг. 4



Вміст Dy (мас.%) в жаростійкому сполучному шарі у межі розділу з зовнішнім керамічним шаром:

1 - 0%; 2 - 0,6%; 3 - 0,9%; 4 - 3,2%; 5 - 5,6%; 6 - 8,2%; 7 - 10,1%; 8 - 14,2%

Фіг. 5