

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **027062**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2017.06.30**

(21) Номер заявки  
**201500103**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.12.15**

(51) Int. Cl. **C23C 4/04** (2006.01)  
**C23C 4/10** (2006.01)  
**C23C 4/18** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ**

---

(43) **2016.06.30**

(96) **2014/ЕА/0106 (ВУ) 2014.12.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(ВУ)**

(56) **BY-C1-2979**  
**RU-C1-2532646**  
**CN-A-103276394**  
**CN-A-101768714**  
**EP-A1-1829984**

(72) Изобретатель:  
**Оковитый Василий Вячеславович,**  
**Девойно Олег Георгиевич,**  
**Оковитый Вячеслав Александрович,**  
**Асташинский Валентин Миронович**  
**(ВУ)**

(57) Изобретение относится к области газотермического нанесения покрытий, в частности к способам плазменного напыления теплозащитных покрытий. Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, - получение более дешевого теплозащитного покрытия с повышенной термостойкостью. Поставленная техническая задача решается следующим образом. В способе получения теплозащитного покрытия, включающем плазменное нанесение подслоя из сплава кобальт-никель, содержащего хром, алюминий и один из редкоземельных металлов, нанесение основного слоя из частично стабилизированного диоксида циркония с заданным порораспределением по толщине слоя, лазерную импульсную обработку и последующее охлаждение ниже температуры начала m-t фазового перехода, покрытие наносят на режимах, позволяющих сформировать в покрытии максимальное количество тетрагональной фазы, а лазерную импульсную обработку проводят с поверхностной плотностью энергии излучения от 1000 до 1500 кДж/м<sup>2</sup>.

**B1**

**027062**

**027062**  
**B1**

Изобретение относится к области газотермического нанесения покрытий, в частности к способам получения теплозащитных покрытий (ТЗП) методом плазменного напыления.

Известен способ плазменного нанесения двухслойного теплозащитного покрытия [1] на детали из Ni, Co или Fe-сплавов, включающий нанесение промежуточного металлического слоя из сплава Ni(Co,Fe)CrAlY(Yb) и последующее напыление керамического слоя из диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия или иттербия.

Недостатками способа являются высокие остаточные напряжения, возникающие вследствие несогласованного термического расширения металлических и керамических слоев, вследствие чего снижается термоусталость покрытий, а также недостаточно высокая адгезионная прочность сцепления покрытия с основой.

Известен способ получения теплозащитного покрытия [2], включающий плазменное нанесение подслоя из сплава кобальт-никель, содержащего хром, алюминий и один из редкоземельных металлов, нанесение основного слоя из частично стабилизированного диоксида циркония с заданным порораспределением по толщине слоя, спекание всего покрытия в нейтральной атмосфере и окислительный отжиг. Недостатком способа является необходимость использования для нанесения слоев покрытия порошков с разным химическим составом, кроме того, пористость и шероховатость поверхности покрытия снижают стойкость к термоциклированию.

В качестве прототипа выбран способ получения теплозащитного покрытия [3], включающий плазменное нанесение подслоя из сплава кобальт-никель, содержащего хром, алюминий и один из редкоземельных металлов, нанесение основного слоя из частично стабилизированного диоксида циркония с заданным порораспределением по толщине слоя, спекание всего покрытия в нейтральной атмосфере и окислительный отжиг, перед спеканием производят нагрев покрытия до температуры начала m-t фазового перехода, плазменную или лазерную импульсную обработку с поверхностной плотностью энергии излучения от 800 до 2000 кДж/м<sup>2</sup> и последующее охлаждение ниже температуры начала m-t фазового перехода.

Недостатком способа является необходимость проведения большого количества термообработок (спекание, окислительный отжиг) и формирования при лазерной обработке на указанных режимах большого количества сквозных трещин на всю глубину трансформированного слоя, которые значительно снижают термостойкость теплозащитного покрытия.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, - получение более дешевого теплозащитного покрытия с повышенной термостойкостью.

Поставленная техническая задача решается следующим образом. В способе получения теплозащитного покрытия, включающем плазменное нанесение подслоя из сплава кобальт-никель, содержащего хром, алюминий и один из редкоземельных металлов, нанесение основного слоя из частично стабилизированного диоксида циркония с заданным порораспределением по толщине слоя, лазерную импульсную обработку и последующее охлаждение ниже температуры начала m-t фазового перехода, покрытие наносится на режимах, позволяющих сформировать в покрытии максимальное количество тетрагональной фазы, а лазерную импульсную обработку проводят с поверхностной плотностью энергии излучения от 1000 до 1500 кДж/м<sup>2</sup>.

Дальнейшее увеличение температуры рабочих газов, усложнение конструкции деталей авиационной техники привело к созданию многослойных ТЗП типа ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Me-Cr-Al-Y. К таким покрытиям предъявляется ряд жестких требований: они должны быть газонепроницаемы в условиях эксплуатации; выдерживать многократные циклы теплосмен; минимизировать взаимную диффузию элементов покрытия и подложки; обеспечивать адгезию покрытия с основой. Одним из способов формирования таких покрытий является лазерное напыление и лазерное оплавление. Лазер, как источник энергии, имеет свои особенности и преимущества при обработке газотермических покрытий: высокая концентрация подводимой энергии и локальность позволяют обрабатывать только поверхностный участок покрытия без нагрева всего объема и нарушения его структуры и свойств; возможность управления параметрами лазерного воздействия обеспечивает регулирование структуры поверхностного слоя, его твердости, шероховатости, износостойкости, геометрических размеров обработанных участков и др. Лазерная обработка приводит к значительному уплотнению внешнего слоя покрытия, устраняет пористость в поверхностном слое, снижает шероховатость и соответственно неравномерность нагрева покрытия. Однако следует учитывать, что лазерная обработка приводит к перераспределению и изменению напряжений в покрытии, тем более существенному, чем выше мощность излучения и меньше толщина покрытия, поэтому требуется оптимизация режимов обработки. Актуальность применения лазерной обработки плазменных теплозащитных покрытий (ТЗП) подтверждается большим количеством работ по данной тематике. Стойкость плазменных покрытий типа Me-Cr-Al-Y/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, применяемых в качестве ТЗП для защиты лопаток газотурбинных двигателей в условиях частых теплосмен, ограничивается скалыванием внешнего керамического слоя. Структурные и микрорентгеноспектральные исследования показали, что в результате термоциклирования внешняя атмосфера, благодаря пористой структуре керамического слоя покрытия, проникает к поверхности нижнего металлического покрытия, вызывая его окисление. В результате на границе металл-керамика формируется слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изменяющий напряженное состояние покрытия, что

приводит к снижению защитных свойств. Таким образом, высокая термостойкость теплозащитных покрытий зависит от процессов, протекающих на границе между металлическим и керамическим слоями покрытия. Лазерное воздействие на образцы с ТЗП приводит к изменению структуры оксидного слоя  $ZrO_2-Y_2O_3$ . При этом его исходная поверхность, характеризующаяся развитым рельефом, в результате обработки существенно выравнивается и растрескивается, разделяясь на фрагменты. Так как оксидное покрытие обладает низкой теплопроводностью, а время воздействия лазера порядка  $10^{-3}$  с, тепловой поток не успевает распространиться на большую глубину. В результате с поверхности покрытие приобретает вид застывшего расплава. Условия лазерной обработки представляют собой высокоскоростной тепловой удар с последующим быстрым охлаждением поверхности, в результате создаются значительные термические напряжения, которые, очевидно, и являются причиной фрагментации поверхности. Как показали исследования, ширина возникающих при обработке импульсным  $CO_2$  лазером с длиной волны 9,25 мкм и плотностью энергии импульса от 800 до 2000 кДж/м<sup>2</sup> трещин не превышает 0,5... 1 мкм, а глубина - 8... 10 мкм. Возникающая на поверхности покрытия трещина при распространении вглубь теряет энергию, разделяется на несколько каналов, на расстоянии 8-10 мкм от поверхности прекращает свой рост. В большинстве случаев глубина трещины меньше трансформируемого слоя и поэтому обработанное покрытие становится как бы загерметизированным (фиг. 1). Однако наличие отдельных сквозных трещин на всю глубину трансформированного слоя несколько снижает этот эффект (фиг. 2). При увеличении плотности энергии более 200 Дж/см<sup>2</sup> в покрытии образуются крупные сферические поры и полости (фиг. 3). Они концентрируются в основном вблизи кратера, образующегося под воздействием одиночного импульса.

На фиг. 1 приведена структура ТЗП после обработки импульсным  $CO_2$  лазером с длиной волны  $\lambda=9,25$  мкм и с плотностью энергии импульса 1000 кДж/м<sup>2</sup> ( $\times 500$ ).

На фиг. 2 приведена структура ТЗП после обработки импульсным  $CO_2$  лазером  $\lambda=9,25$  мкм и с плотностью энергии импульса 1500 кДж/м<sup>2</sup> ( $\times 500$ ).

На фиг. 3 приведена структура ТЗП после обработки импульсным  $CO_2$  лазером  $\lambda=9,25$  мкм и с плотностью энергии импульса 2000 кДж/м<sup>2</sup> ( $\times 500$ ).

В покрытии до обработки лазером образуется 6,6% моноклинной модификации (фиг. 4), остальное - практически тетрагональный диоксид циркония (17-923 - номер карты по картотеке ASTM), в котором при тонких исследованиях структуры можно обнаружить включения сложного оксида с формулой  $Zr_3Y_4O_{12}$  (29-1389). Линии кубической модификации  $ZrO_2$  на дифрактометре отсутствуют, а линии тетрагональной модификации заметно смещены в сторону увеличения параметров решетки (фиг. 5). После обработки импульсным лазером с  $\lambda=9,25$  мкм и с плотностью энергии импульса 1000 кДж/м<sup>2</sup> в покрытии образуется сильно измельченная структура, исчезает моноклинная модификация  $ZrO_2$  (фиг. 6), фактически получается 100% тетрагональная модификация, причем линии тетрагонального  $ZrO_2$  смещаются в сторону уменьшения параметров решетки (фиг. 7). При этом происходит выравнивание концентрации оксида иттрия в объеме покрытия (в структуре отсутствуют обогащенные оксидом иттрия темные области). Вероятно, быстрое охлаждение покрытий после лазерной обработки подавляет диффузионные процессы, приводящие к перераспределению оксида иттрия. Идентифицируется также сложный оксид, но уже с другой формулой  $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$  (30-1468). Наличие и количественное содержание кубической модификации  $ZrO_2$  обычно изучают в интервале  $2\theta=72-76^\circ$  (линия (400) с учетом анализа профиля линий (004) и (400) тетрагональной фазы). Результаты исследований, выполненных с помощью программы разделения наложенных линий "SPLEET.LINE", позволяют идентифицировать только линии тетрагональной модификации. Анализ профиля линий с учетом дуплетности также подтверждает отсутствие кубической фазы в обработанных покрытиях.

При плазменном напылении с охлаждением при расходе сжатого воздуха 1 м<sup>3</sup>/мин, давлении  $p=4$  атм и значении тока 400 А в ТЗП формируется максимальное количество тетрагональной фазы - 98% (фиг. 8), что соответствует максимальной термостойкости (фиг. 10). При отсутствии охлаждения в покрытии появляется и кубическая фаза (фиг. 9), ухудшающая термостойкость. Влияние размера частиц на фазовый состав показано на фиг. 11. При увеличении размера фракции с <50 мкм до 100-160 мкм в покрытии уменьшится количество тетрагональной фазы, приводящее к ухудшению термостойкости.

На фиг. 4 показана дифрактограмма в характерных областях съемки для разделения фаз после плазменного напыления  $2\theta = 27-33^\circ$ .

На фиг. 5 показана дифрактограмма в характерных областях съемки для разделения фаз после обработки импульсным лазером  $2\theta = 27-33^\circ$ .

На фиг. 6 показана дифрактограмма в характерных областях съемки для разделения фаз после плазменного напыления  $2\theta = 72-76^\circ$ .

На фиг. 7 показана дифрактограмма в характерных областях съемки для разделения фаз после обработки импульсным лазером  $2\theta = 72-76^\circ$ .

На фиг. 8 показано влияние величины тока дуги плазмотрона и степени охлаждения на фазовый состав  $ZrO_2-7\%Y_2O_3$  покрытия (Т - тетрагональная) при  $L=110$  мм,  $R_{H2}=8$  л/мин: ● - расход сжатого воздуха 1,5 м<sup>3</sup>/мин  $p=6$  атм; ▲ - расход сжатого воздуха 1 м<sup>3</sup>/мин, давление сжатого воздуха  $p=4$  атм; ■ - без ох-

лаждения (размер частиц менее 50 мкм).

На фиг. 9 показано влияние величины тока дуги плазматрона и степени охлаждения на фазовый состав  $ZrO_2$ -7% $Y_2O_3$  покрытия (М - моноклинная, К - кубическая), параметры напыления те же, что и на фиг. 8.

На фиг. 10 показано влияние тока на величину КИМ (а) и стойкость к термоциклированию (б) при напылении ТЗП на основе  $ZrO_2$  при  $L=110$  мм,  $R_{H_2}=8$  л/мин: ● - расход сжатого воздуха 1,5 м<sup>3</sup>/мин  $p=6$  атм; ▲ - расход сжатого воздуха 1 м<sup>3</sup>/мин  $p=4$  атм; ■ - без охлаждения (размер порошка менее 50 мкм).

На фиг. 11 показано влияние тока и размеров частиц порошка на фазовый состав (б) при напылении ТЗП на основе  $ZrO_2$  ( $R_{H_2}=8$  л/мин,  $R_{Ar}=30$  л/мин,  $L=110$  мм,  $R_{пор}=2$  кг/ч): ● - < 50 мкм; ▲ - 50-63 мкм; ■ - 63-100 мкм; ▼ - 100-160 мкм.

#### Пример

На торцевую поверхность образцов из сплава ЖС-30 диаметром 20 мм и толщиной 10 мм наносили теплозащитные покрытия. Нанесение подслоя для прототипа и заявляемого способа наносили на одинаковых режимах на установке вакуумного плазменного напыления VPS (фирмы "Плазма-Техник"). Перед нанесением покрытия торцевые поверхности образцов подвергали струйно-абразивной обработке карбидом кремния с последующей очисткой от остатков абразива на ультразвуковой установке в среде этилового спирта. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до давления  $10^{-4}$  бар, потом заполняли аргоном до давления  $2 \cdot 10^{-2}$  бар, затем проводили ионную очистку и нагрев образцов до  $750-800^\circ\text{C}$ . После очистки и нагрева образцов наносили подслои толщиной 0,1 мм из порошков сплава на основе Со с 10% Ni, 25% Cr, 6% Al, 5% Ta, 0,6% Y. Режим нанесения подслоя - ток электрической дуги - 730 А, напряжение дуги - 65 В, давление в камере  $5 \cdot 10^{-2}$  бар, расход водорода - 10 л/мин, расход аргона - 50 л/мин, расход порошка - 2,0 кг/ч, расход транспортирующего газа (аргон) - 2 л/мин, дистанция напыления - 350 мм.

После нанесения подслоя проводили нанесение керамического покрытия из порошков частично стабилизированного диоксида циркония составов  $ZrO_2$ -7%  $Y_2O_3$  с изменением пористости по толщине покрытия, в направлении от наружной поверхности слоя к подслою от 3-5 до 15-18. Покрытия наносили на две группы образцов, по пять образцов в каждой группе (одна группа по известному, вторая - по предлагаемому способу).

Образцы по прототипу после нанесения подслоя и слоя покрытия спекали в нейтральной атмосфере, перед спеканием производили нагрев покрытия до температуры начала m-t фазового перехода, затем осуществляли окислительный отжиг. Данные технологические операции проводили для обеспечения фиксации в поверхностном слое покрытия метастабильной тетрагональной фазы  $ZrO_2$ , которая значительно увеличивает вязкость разрушения покрытия. Образцы по предлагаемому способу наносили на режимы напыления керамического слоя ТЗП, позволяющих сформировать в покрытии до 98% тетрагональной фазы: ток дуги - 600 А; расход водорода - 8 л/мин; расход аргона - 30 л/мин; дистанция напыления - 110 мм; расход порошка - 2 кг/ч, расход сжатого воздуха для охлаждения ТЗП - 1 м<sup>3</sup>/мин, давление сжатого воздуха  $p=4$  атм, фракция порошка менее 50 мкм.

Для обработки ТЗП использовался импульсно-периодический  $CO_2$ -лазер с длиной волны 9,25 мкм, плотность энергии импульса от 1000 до 1500 кДж/м<sup>2</sup>. Обработка образцов лазером проводилась с помощью ЭВМ, управляющей механизмом перемещения с двумя степенями свободы. Применение компьютера позволяет автоматически обрабатывать поверхность образца, установить требуемые размеры обрабатываемой поверхности и степень совмещения линий (дорожек). Обработанные образцы охлаждали сжатым воздухом до температуры ниже начала фазового m-t (моноклинная-тетрагональная) перехода, что приводит к закалке и фиксации в поверхностном слое мелкодисперсной тетрагональной фазы  $ZrO_2$ . После нанесения покрытия подвергались циклическому тестированию в печи при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Температура в печи замерялась платиновой термопарой и поддерживалась в пределах  $1100^\circ\text{C} \pm 8^\circ\text{C}$ . Стойкость покрытий к термоциклированию определяли по количеству термоциклов, которые выдерживали образцы до разрушения слоя керамического покрытия. Цикл состоял из нагрева в течение 10 мин, выдержке при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 60 мин и 60-минутном охлаждении при  $300^\circ\text{C}$ . В течение каждых 10 циклов образцы извлекались из печи для проверки, когда температура опускалась до  $300^\circ\text{C}$ . Испытания продолжались до разрушения керамического покрытия, за которое принимали формирование трещины, видимой невооруженным взглядом. Сравнительные данные испытаний покрытий, полученных по прототипу и предлагаемому способу приведены в таблице.

Влияние способа получения теплозащитного покрытия из частично стабилизированного диоксида циркония на фазовый состав покрытий и стойкость к термоциклированию

Химический состав материала	Метод получения покрытия	Содержание фаз, %			Количество термоциклов
		моноклинная	тетрагональная	кубическая	
ZrO <sub>2</sub> -7% мас.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	прототип	2/4	96,9/78,9	1,1/17,1	520
ZrO <sub>2</sub> -7% мас.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	предлагаемый	-/6,1	98,9/93,9	1,1/-	760

\* - Фазовый состав плазменных покрытий до/после термоциклирования

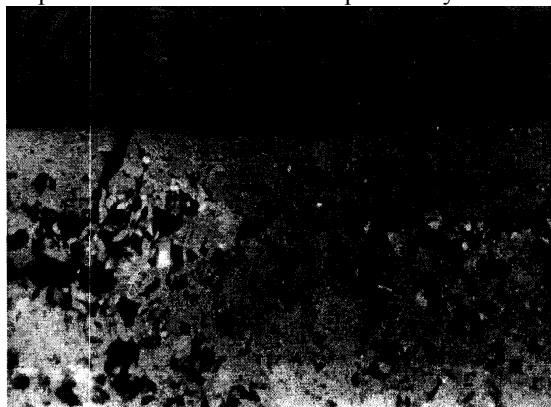
Как видно из таблицы, покрытие, полученное из порошка ZrO<sub>2</sub>-7% мас.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по предлагаемому способу, выдерживают в 1,46 раза больше циклов нагрев-охлаждение, чем покрытие, изготовленное согласно прототипу. Таким образом, предложенный способ позволяет повысить стойкость покрытия к термоциклированию при температурах 1100°C, что приводит к более длительной защите подложки от воздействий высоких температур.

Источники информации

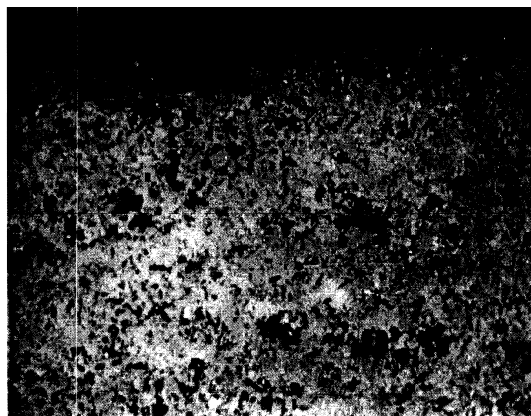
1. Патент США № 4485151, С23С 7/00, 1984.
2. А.С. СССР 1749311, МПК С23С 4/12, 1992.
3. Патент РБ № 2979, МКИ4 С23С 4/12, 4/10, 1999.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

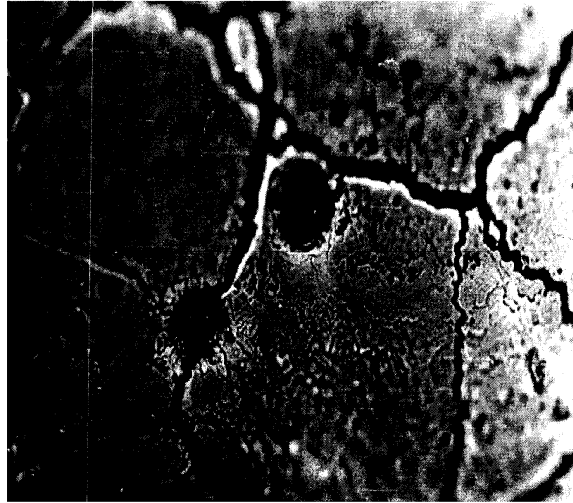
Способ получения теплозащитного покрытия, включающий плазменное нанесение подслоя из сплава кобальт-никель, содержащего хром, алюминий и один из редкоземельных металлов, нанесение основного слоя из частично стабилизированного диоксида циркония с заданным порораспределением по толщине слоя, лазерную импульсную обработку и последующее охлаждение ниже температуры начала m-t фазового перехода, отличающийся тем, что покрытие наносят на режимах, позволяющих сформировать покрытие с содержанием тетрагональной фазы, равным или превышающим 98%, а лазерную импульсную обработку проводят с поверхностной плотностью энергии излучения от 1000 до 1500 кДж/м<sup>2</sup>.



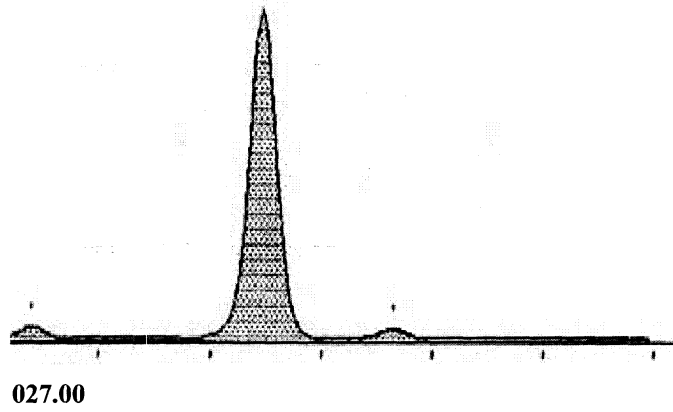
Фиг. 1



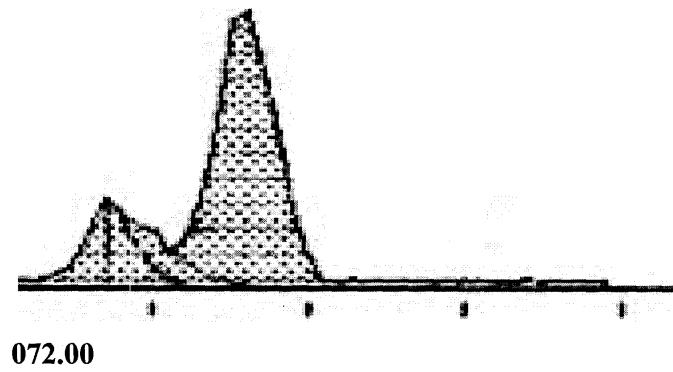
Фиг. 2



Фиг. 3

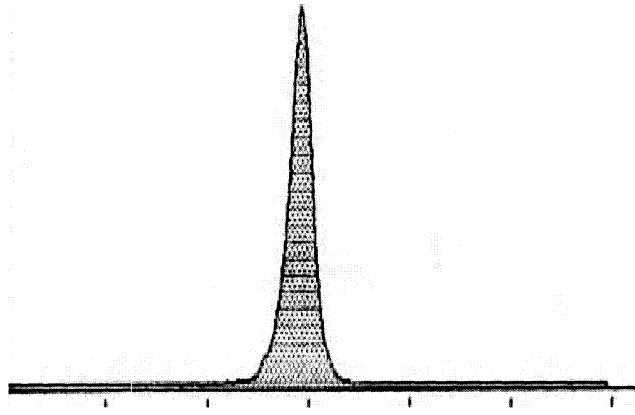


Фиг. 4



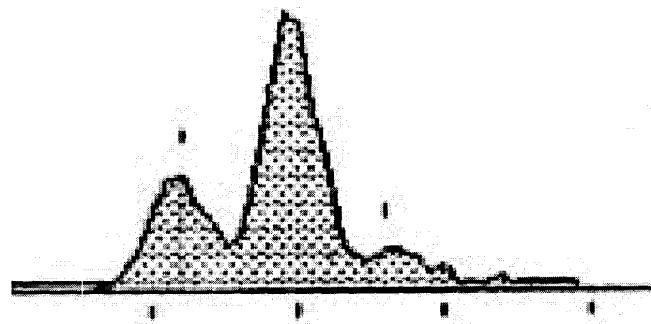
Фиг. 5

027062



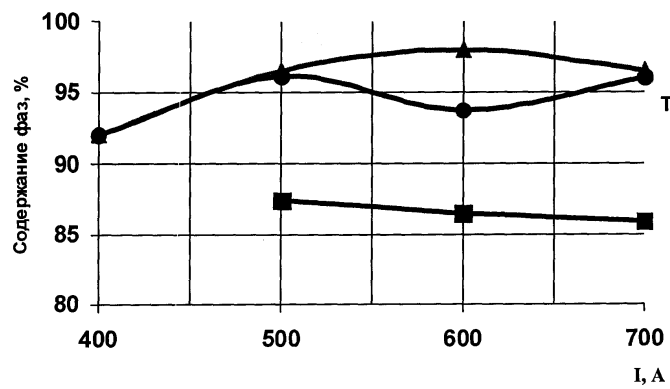
027.00

Фиг. 6

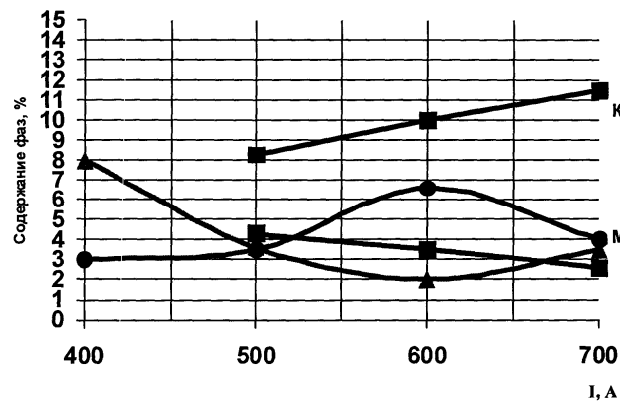


072.00 □□

Фиг. 7

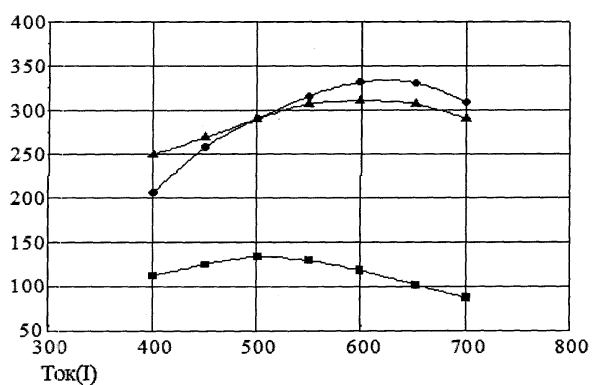


Фиг. 8

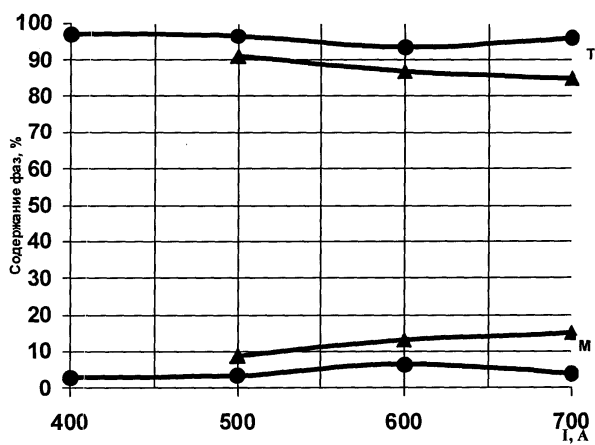


Фиг. 9

N (количество термоциклов)



Фиг. 10



Фиг. 11

