

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **031995**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- (45) Дата публикации и выдачи патента **2019.03.29**
- (21) Номер заявки **201700229**
- (22) Дата подачи заявки **2017.04.05**
- (51) Int. Cl. **C23C 28/00 (2006.01)
C23C 4/08 (2016.01)
C23C 4/10 (2016.01)
C23C 4/12 (2016.01)**

(54) **СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ**

- (43) **2018.10.31**
- (96) **2017/ЕА/0018 (ВУ) 2017.04.05**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ВУ)**
- (72) Изобретатель:
**Оковитый Вячеслав Александрович,
Пантелеенко Федор Иванович,**
- Оковитый Василий Вячеславович,
Асташинский Валентин Миронович
(ВУ)**
- (56) **BY-C1-15928
RU-C2-2588956
RU-C1-2499078
US-A1-20040247922
CN-A-101935818**

- (57) Изобретение относится к нанесению покрытий газотермическим методом, в частности к многослойным покрытиям для тепловой и коррозионной защиты, которые могут быть использованы для нанесения теплозащитных покрытий теплонагруженных деталей двигателей. Техническая задача, решаемая изобретением - повышение коррозионной стойкости к высокотемпературной (при температурах, превышающих 1200°C) солевой коррозии и коррозии в продуктах сгорания топлива, содержащего серу, улучшение стабильности структуры при длительных сроках службы под нагрузением, увеличение пластичности и удешевление процесса получения покрытия из-за использования в качестве керамического материала оксида гафния-диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия, и в качестве жаростойкого подслоя - сплава на основе никеля, в качестве основного оксида используют композицию оксид гафния-диоксид циркония, в качестве сплава на основе никеля - сплав, включающий 20,0 мас.% кобальта; 25,0 мас.% хрома; 6,0 мас.% алюминия; 0,3 мас.% иттрия и 2,0 мас.% тантала. Поставленная цель достигается тем, что в способе нанесения газотермического покрытия, включающем напыление в вакууме подслоя из порошка никелевого сплава и первых двух промежуточных слоев из порошка никелевого сплава и порошка керамики, состоящего из основного и стабилизирующего оксидов, напыление на воздухе с интенсивным охлаждением третьего промежуточного слоя из порошка никелевого сплава и порошка керамики и керамического слоя из порошка, состоящего из основного и стабилизирующего оксида иттрия, при этом напыление промежуточных слоев осуществляют таким образом, что они имеют градиентное соотношение керамики и никелевого сплава: первый слой содержит 20 мас.% керамики, второй слой - 50 мас.% керамики, третий слой - 80 мас.% керамики, а градиентное соотношение керамики и никелевого сплава в промежуточных слоях создают путем одновременной подачи на срез плазмотрона из одного дозатора никелевого сплава, из другого дозатора порошка керамики и регулировки режимов подачи порошков: расхода транспортирующего газа, скорости вращения тарелки, скорости вращения ворошителя, при этом каждый из пяти слоев напыляют толщиной 100 мкм, в качестве основного оксида используют композицию оксид гафния-диоксид циркония, в качестве сплава на основе никеля - сплав, включающий 20,0 мас.% кобальта; 25,0 мас.% хрома; 6,0 мас.% алюминия; 0,3 мас.% иттрия и 2,0 мас.% тантала, при этом керамический слой из композиции оксид гафния-диоксид циркония, стабилизированного оксидом иттрия, наносится при силе тока 700 А, напряжении 60 В, расходе аргона 50 л/мин, расходе водорода 8 л/мин, расходе порошка 2,0 кг/ч и дистанции напыления 100 мм.

031995
B1

031995
B1

Изобретение относится к нанесению покрытий газотермическим методом, в частности к многослойным покрытиям для тепловой и коррозионной защиты, которые могут быть использованы для нанесения теплозащитных покрытий теплонагруженных деталей двигателей.

Известен способ [1] нанесения пятислойного теплозащитного покрытия, включающий газотермическое напыление подслоя толщиной 100-150 мкм из порошка сплава на основе никеля, газотермическое напыление трех промежуточных слоев толщиной 300 из порошка сплава на основе никеля и порошка керамики на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, и газотермическое напыление керамического слоя толщиной 200-250 мкм из порошка на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, подслоя и первый промежуточный слой напыляют на воздухе с интенсивным охлаждением при давлении 60 мбар, остальные слои напыляют при постепенном повышении давления до 300 мбар, при этом напыление промежуточных слоев осуществляют таким образом, что они имеют градиентное соотношение керамики и сплава на основе никеля: первый слой содержит 20 мас.% керамики, второй - 50 мас.% керамики, третий слой - 80 мас.% керамики, а градиентное соотношение керамики и сплава на основе никеля в промежуточных слоях создают путем одновременной подачи на срез плазматрона из одного дозатора порошка сплава на основе никеля, из другого дозатора порошка керамики на основе оксида циркония и регулировки режимов подачи порошков: расхода транспортирующего газа, скорости вращения тарелки и скорости вращения ворошителя.

Недостатком способа является невысокая термостойкость покрытия при температурах более 1000°C, что связано с низкой жаропрочностью подслоя, нанесенного на воздухе, большой толщиной покрытия (600-700 мкм) и применением в качестве керамического слоя оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

Известен способ [2] нанесения газотермического покрытия, включающий напыление в вакууме подслоя из порошка сплава на основе никеля и первых двух промежуточных слоев из порошка сплава на основе никеля и порошка керамики на основе частично стабилизированного оксида циркония, напыление на воздухе с интенсивным охлаждением третьего промежуточного слоя из порошка сплава на основе никеля и порошка керамики на основе частично стабилизированного оксида циркония и керамического слоя из порошка на основе частично стабилизированного оксида циркония, при этом напыление промежуточных слоев осуществляют таким образом, что они имеют градиентное соотношение керамики и сплава на основе никеля: первый слой содержит 20 мас.% керамики, второй слой - 50 мас.% керамики, третий слой - 80 мас.% керамики, а градиентное соотношение керамики и сплава на основе никеля в промежуточных слоях создают путем одновременной подачи на срез плазматрона из одного дозатора сплава на основе никеля, из другого дозатора порошка керамики и регулировки режимов подачи порошков: расхода транспортирующего газа, скорости вращения тарелки, скорости вращения ворошителя, при этом каждый из пяти слоев напыляют толщиной 100 мкм, в качестве частично стабилизированного оксида циркония используют оксид циркония, включающий 20-25 мас.% оксида церия, а в качестве сплава на основе никеля - сплав, включающий 21 мас.% хрома, 9 мас.% алюминия и 0,6 мас.% церия.

Недостатком покрытий, получаемых из частично стабилизированного оксидом церия диоксида циркония, изготавливаемых по данному способу, является невысокая термическая усталость теплозащитных покрытий при температурах, превышающих 1250°C.

В качестве прототипа выбран способ нанесения газотермического покрытия [3], включающий напыление в вакууме подслоя из порошка никелевого сплава и первых двух промежуточных слоев из порошка никелевого сплава и порошка керамики, состоящего из основного и стабилизирующего оксидов, напыление на воздухе с интенсивным охлаждением третьего промежуточного слоя из порошка никелевого сплава и порошка керамики и керамического слоя из порошка, состоящего из основного и стабилизирующего оксидов, при этом напыление промежуточных слоев осуществляют таким образом, что они имеют градиентное соотношение керамики и никелевого сплава: первый слой содержит 20 мас.% керамики, второй слой - 50 мас.% керамики, третий слой - 80 мас.% керамики, а градиентное соотношение керамики и никелевого сплава в промежуточных слоях создают путем одновременной подачи на срез плазматрона из одного дозатора никелевого сплава, из другого дозатора порошка керамики и регулировки режимов подачи порошков: расхода транспортирующего газа, скорости вращения тарелки, скорости вращения ворошителя, при этом каждый из пяти слоев напыляют толщиной 100 мкм, в качестве основного оксида используют оксид гафния, в качестве стабилизирующего оксида используют оксид иттрия, а в качестве сплава на основе никеля - сплав, включающий 25 мас.% хрома, 10 мас.% алюминия и 0,5 мас.% иттрия, при этом керамический слой наносят при силе тока 750 А, напряжении 70 В, расходе аргона 40 л/мин, расходе водорода 9 л/мин, расходе порошка 2,5 кг/ч и дистанции напыления 110 мм.

Недостатком композиционных покрытий, получаемых из частично стабилизированного оксидом иттрия оксида гафния, с подслоем на основе никелевого сплава, включающего 25 мас.% хрома, 10 мас.% алюминия и 0,5 мас.% иттрия изготавливаемых по данному способу, является невысокая коррозионная стойкость к высокотемпературной (при температурах превышающих 1200°C) солевой коррозии и коррозии в продуктах сгорания топлива, содержащего серу, недостаточная стабильностью структуры при длительных сроках службы под нагрузением, что связано с уменьшением пластичности и дороговизна исходного материала.

Техническая задача, решаемая изобретением - повышение коррозионной стойкости к высокотемпературной (при температурах превышающих 1200°C) солевой коррозии и коррозии в продуктах сгорания топлива, содержащего серу, улучшение стабильности структуры при длительных сроках службы под нагрузением, увеличение пластичности и удешевление процесса получения покрытия, из-за использования в качестве керамического материала оксида гафния-диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия и в качестве жаростойкого подслоя - сплава на основе никеля, в качестве основного оксида используют композицию оксид гафния-диоксид циркония, в качестве сплава на основе никеля - сплав, включающий 20,0 мас.% кобальта; 25,0 мас.% хрома; 6,0 мас.% алюминия; 0,3 мас.% иттрия и 2,0 мас.% тантала.

Поставленная цель достигается тем, что в способе нанесения газотермического покрытия, включающем напыление в вакууме подслоя из порошка никелевого сплава и первых двух промежуточных слоев из порошка никелевого сплава и порошка керамики, состоящего из основного и стабилизирующего оксидов, напыление на воздухе с интенсивным охлаждением третьего промежуточного слоя из порошка никелевого сплава и порошка керамики и керамического слоя из порошка, состоящего из основного и стабилизирующего оксида иттрия, при этом напыление промежуточных слоев осуществляют таким образом, что они имеют градиентное соотношение керамики и никелевого сплава: первый слой содержит 20 мас.% керамики, второй слой - 50 мас.% керамики, третий слой - 80 мас.% керамики, а градиентное соотношение керамики и никелевого сплава в промежуточных слоях создают путем одновременной подачи на срез плазматрона из одного дозатора никелевого сплава, из другого дозатора порошка керамики и регулировки режимов подачи порошков: расхода транспортирующего газа, скорости вращения тарелки, скорости вращения ворошителя, при этом каждый из пяти слоев напыляют толщиной 100 мкм, в качестве основного оксида используют композицию оксид гафния-диоксид циркония, в качестве сплава на основе никеля - сплав, включающий 20,0 мас.% кобальта; 25,0 мас.% хрома; 6,0 мас.% алюминия; 0,3 мас.% иттрия и 2,0 мас.% тантала, при этом керамический слой из композиции оксид гафния-диоксид циркония, стабилизированного оксидом иттрия наносится при силе тока 700 А, напряжении 60 В, расходе аргона 50 л/мин, расходе водорода 8 л/мин, расходе порошка 2,0 кг/ч и дистанции напыления 100 мм.

Сущность изобретения заключается в следующем. Композиция оксид гафния-диоксида циркония-оксид иттрия был выбран для использования в качестве порошка для теплозащитных покрытий вместо композиции оксид гафния - оксид иттрия потому, что температура фазового превращения при переходе тетрагональной фазы в моноклинную с увеличением концентрации Y_2O_3 уменьшается, а при увеличении концентрации HfO_2 - увеличивается, что позволяет в системе HfO_2 - ZrO_2 - Y_2O_3 спроектировать получение теплозащитных покрытий (ТЗП) с заданной температурой фазового превращения. Отличия кристаллических решеток ZrO_2 и HfO_2 очень малы, в связи с эквивалентной валентной зоной и почти эквивалентными ионными радиусами Zr^{+4} и Hf^{+4} . По этой причине в системе ZrO_2 - HfO_2 могут образовывать непрерывные растворы замещения, и можно выделить рентгеновских дифракционные картины ZrO_2 , HfO_2 в твердых растворах только с помощью чрезвычайно высокого разрешения рентгеновского дифракционного метода. Сходство между ZrO_2 - Y_2O_3 и HfO_2 - Y_2O_3 в равновесных фазовых диаграммах распространяются также на образование неравновесных фаз. Все рассмотренные составы диоксида гафния, частично стабилизированные оксидом иттрия, при быстром охлаждении показывают одну метастабильную t' фазу, с микроструктурой, эквивалентной чистой t' фазе.

Оксид гафния и диоксид циркония сходны в структурной модификации, решетке, химических и физических свойствах и его повышенной температуры структурных преобразований. Сходство Hf^{+4} и Zr^{+4} катионов приводит к образованию одинаковых метастабильных фаз при быстрой закалке. Вследствие вышеизложенного было сделано предположение, что использование HfO_2 - ZrO_2 - Y_2O_3 позволит получать ТЗП с ресурсом, превышающем ресурс HfO_2 - Y_2O_3 покрытия.

Преимуществом сплавов на основе кобальт-никеля по сравнению с никелевыми сплавами является их хорошая коррозионная стойкость при повышенных температурах, например в продуктах сгорания топлива, содержащего серу, они характеризуются высокой стабильностью структуры при длительных сроках службы под нагрузением и, следовательно, имеют более пологий ход кривых зависимости прочностных свойств от температуры и времени выдержки; кобальт-никелевые сплавы имеют более высокую теплопроводность и меньший коэффициент термического расширения, чем никелевые жаропрочные сплавы. Поэтому они более подходят для изготовления деталей, предназначенных для длительной работы в коррозионной среде, в условиях термической усталости и имеющих сравнительно крупные размеры (например, сопловые и рабочие лопатки мощных газовых турбин). Применение жаропрочных сплавов на основе кобальт-никеля значительно удешевляет процесс напыления из-за меньшей стоимости исходного порошка. Никель обширно применяется в авиационной и космонавтике. Эксплуатационные же свойства сплавов на основе никеля и кобальта практически идентичны. Но "механизмы прочности" разные. Высокая прочность никелевых сплавов с титаном и алюминием объясняется образованием фазы-упрочнителя состава $Ni_3Al(Ti)$; чем больше в сплаве титана и алюминия, тем выше его механические свойства. Но при высоких температурах эксплуатации частицы фазы-упрочнителя переходят в раствор, и тогда сплав довольно быстро разупрочняется.

Кобальт-никелевые же сплавы своей жаропрочностью обязаны образованию тугоплавких карбидов.

Эти карбиды не растворяются в твердом растворе. Они обладают и малой диффузионной подвижностью. Правда, преимущества таких сплавов перед никелевыми проявляются лишь при температурах от 1040°C и выше. Последнее не должно смущать: известно, что чем выше температура, развивающаяся в двигателе, тем больше его эффективность. Кобальт-никелевые сплавы хороши именно для наиболее эффективных высокотемпературных двигателей. В конструкциях авиационных турбин применяют кобальт-никелевые сплавы, которые содержат от 20 до 27% хрома. Этим достигается высокая "окалиностойкость" материала, позволяющая обходиться без защитных покрытий. Хром, кстати, единственный элемент, увеличивающий стойкость кобальта против окисления и одновременно его прочность при высокой температуре. В лабораторных условиях сопоставляли свойства никелевых и кобальт-никелевых сплавов под действием переменных температурных нагрузок (теплового удара). Испытания показали, что последние более "ударостойки". Добавки тугоплавких металлов в жаростойкие сплавы носят многоцелевой характер. Тем не менее, в большинстве случаев такое легирование направлено на улучшение физико-механических свойств сплавов. Механические свойства сплавов значительно улучшаются при легировании их танталом, так как в их присутствии образуется сверхрешетка β -фазы (Ni_2AlTa) благодаря упорядочению элементов в алюминиевой подрешетке. Однако для образования такой сверхрешетки необходима концентрация элементов, превышающая некоторую предельную. В дополнение к участию в образовании сверхрешетки β -фазы, тантал увеличивает жаростойкость и стойкость к высокотемпературной солевой коррозии границ зерен, сегрегируя прежде всего в данных областях сплава, а также связывает свободный углерод в карбиды, а также образует включения, которые снижают диффузионную подвижность атомов в покрытии. Влияние иттрия на жаростойкость рассматриваемых сплавов обусловлено модифицирующим воздействием на защитную оксидную пленку, а также изменением диффузионной подвижности атомов в сплаве. Увеличение адгезионной прочности оксидной пленки на жаростойких сплавах при введении иттрия обусловлено увеличением их механических свойств за счет формирования более мелкого зерна оксида. С одной стороны, это вызвано мелкозернистой структурой сплава, формируемой при выделении иттрия (при содержании более 0,3%) на границах зерен сплава с образованием субзернистой структуры сплава. С другой стороны, резкое увеличение скорости диффузии алюминия и хрома в сплаве по границам, образованным выделениями иттрия, а также высокая реакционная способность самих добавок приводит к увеличению центров окисления на поверхности сплава, что сопровождается быстрым образованием мелкозернистой пленки оксида. Внутренний слой такой пленки, прилегающий к сплаву, обычно обогащен иттрием, что заметно увеличивает адгезию оксидной пленки к сплаву. Однако увеличение концентрации реактивного элемента ограничено процессами охрупчивания сплава и ростом скорости диффузии кислорода. Поэтому большинство никелевых и никель-кобальтовых сплавов имеют ограничения по содержанию кислорода до 0,05% и в качестве основных методов нанесения покрытий используются вакуумные методы - напыление в динамическом вакууме (VPS) или электронно-лучевое физическое осаждение в вакууме (PVD). Следует отметить, что добавки тантала значительно менее чувствительны к содержанию кислорода, чем иттрия и пластичность таких сплавов выше. Полная или частичная замена иттрия танталом позволяет заметно улучшить свойства ТЗП и упростить требования к изготовлению порошков и нанесению покрытий. Именно на основании этих выводов мы заменили сплав на основе никеля (25 мас.% хрома, 10 мас.% алюминия и 0,5 мас.% иттрия), сплавом на основе никель-кобальта, с уменьшением содержания иттрия и добавлением тантала (20,0 мас.% кобальта; 25,0 мас.% хрома; 6,0 мас.% алюминия; 0,3 мас.% иттрия и 2,0 мас.% тантала).

Известно, что наличие неравновесной тетрагональной t' фазы в теплозащитных покрытиях на основе диоксида циркония является основным фактором, препятствующим развитию и росту трещин и тем самым повышающему внутреннюю прочность покрытия. На практике использование ТЗП на основе диоксида циркония ограничивается температурой ниже 1200° С по нескольким причинам, одной из которых является отсутствие неизменной (длительной по времени эксплуатации) t' фазы в микроструктуре. Нами был изучен фазовый состав новой оксидной системы $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, которая представляет собой микроструктуру, похожую на диоксид циркония, трансформированную для использования при более повышенных температурах и объяснение механизма влияния оксида гафния на формирование данной микроструктуры.

На подложки сначала методом VPS (вакуумного напыления) наносился подслой 100 мкм NiCoCrAlYTa . Методом APS (напыление на воздухе) наносилось покрытие 400 мкм ($\text{HfO}_2\text{-15\%Y}_2\text{O}_3$; $(50\%\text{HfO}_2\text{-50\% ZrO}_2)\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$; $(25\%\text{HfO}_2\text{-75\% ZrO}_2)\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$; $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$). Использовались керамические порошки со средним диаметром около 50 мкм. Фазовый состав порошков и покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3. Количественное содержание фаз определяли на сканирующем электронном микроскопе "Nanolab-7". Были тщательно проанализированы $\{111\}$ и $\{400\}$ области ZrO_2 и HfO_2 дифракционных картин. Рентгеноструктурный анализ плазменно-напыленных покрытий для каждой композиции показал наличие только одной тетрагональной фазы. Действительно, в этих материалах моноклинный полиморфизм отличается от кубического и тетрагонального (t и t') полиморфизма через наблюдение за $\{111\}_{m,t}$ отражением). С другой стороны s , t и t' фазы могут быть дифференцированы по разделению $\{400\}_s$, $\{400\}_t$, $\{400\}_{t'}$, $\{004\}_t$ и $\{004\}_{t'}$.

отражений на высоких 2θ углах. Части рентгеновских диаграмм в $\{111\}$ области приведены для каждого образца на фиг. 1. Рассмотрение этой области свидетельствует о наличии интенсивного отражения (111) тетрагональной фазы и очень слабых $\{111\}$ отражений моноклинной фазы. Некоторое количество моноклинной фазы также обнаружено независимо от содержания гафния. Тем не менее, расчеты, основанные на пике высоты над уровнем фона приводит к величине менее чем 2% для всех образцов. Эквивалентные рентгеновские дифракционные картины области $\{400\}$ также показаны на фиг. 2. Наличие двух пиков в этой области является характерной особенностью для тетрагональной t или t' фазы.

Фиг 1 - рентгенограммы плазменных покрытий в областях $\{111\}$: 1-HfO₂-15%Y₂O₃; 2-(50%HfO₂-50%ZrO₂)-8%Y₂O₃; 3-(25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃; 4-ZrO₂-8%Y₂O₃;

фиг 2 - рентгенограммы плазменных покрытий в областях $\{004\}$: 1-HfO₂-15%Y₂O₃; 2-(50%HfO₂-50%ZrO₂)-8%Y₂O₃; 3-(25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃; 4-ZrO₂-8%Y₂O₃.

Проводилось определение значений доли иттрия в тетрагональной фазе. Для (50%HfO₂-50%ZrO₂)-8%Y₂O₃; (25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃ высокое содержание Y₂O₃ в тетрагональной фазе и с/а соотношение близкое к единице свидетельствует о наличии метастабильной t' фазы. Для HfO₂-15%Y₂O₃ оценка высокого содержания иттрия достигается только на основе с/а оценки, учитывая небольшую разницу между Zr⁺⁴ и Hf⁺⁴ ионными радиусами. Керамические микроструктуры всех композиции имеют тонкие равноосные зерна в диапазоне размеров 0,1-1 мкм. Некоторые зерна иногда слегка удлиненные. На уровне субзерен наблюдаемая тетрагональная фаза также совпадает по микроструктурным особенностям с хорошо изученной t' фазой в ZrO₂-8 wt.% Y₂O₃. Таким образом, установлено, что покрытия HfO₂-ZrO₂-Y₂O₃ состоят из одной тетрагональной фазы. Эта фаза эквивалентна так называемой t' фазе в системе диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, так как содержание иттрия в покрытии соответствует его содержанию в исходном порошке. Для напыления многослойного покрытия мы выбрали композицию (25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃ из-за меньшей стоимости по сравнению с композицией (50%HfO₂-50%ZrO₂)-8%Y₂O₃.

Пример.

Для сравнительного анализа напыляли два вида покрытий:

а) пятислойное покрытие, напыленное по технологии прототипа [3] (фиг. 3), керамический слой HfO₂-15%Y₂O₃-100 мкм, промежуточные слои - 80%(HfO₂-15%Y₂O₃)-20%NiCrAlY-100 мкм; 50%HfO₂-15%Y₂O₃-50%NiCrAlY-100 мкм; 20%(HfO₂-15%Y₂O₃)-80%NiCrAlY-100 мкм и наконец подслоя NiCrAlY-100 мкм.

Подслоя NiCrAlY и первые два промежуточных слоя (20%(HfO₂-15%Y₂O₃-80%NiCrAlY; 50%HfO₂-15%Y₂O₃-50%NiCrAlY) наносили в вакууме при пониженном давлении, с постепенным повышением его при увеличении количества керамики в механической смеси, два верхних слоя (80%(HfO₂-15%Y₂O₃-20%NiCrAlY; HfO₂-15%Y₂O₃) напылялись на воздухе (APS) с интенсивным охлаждением. Градиентное соотношение керамики и сплава на основе никеля в промежуточных слоях создавалось по схеме прототипа;

б) пятислойное ТЗП, напыленное по технологии заявки из керамики на основе (25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃, керамический слой (25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-100 мкм, промежуточные слои - 80%(25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-20%NiCoCrAlYTa-100 мкм; 50%(25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-50%NiCoCrAlYTa-100мкм; 20%(25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-80%NiCoCrAlYTa-100 мкм и подслоя NiCoCrAlYTa-100 мкм. Покрытие наносили по схеме прототипа. Режимы напыления обоих покрытий приведены в табл. 1.

Фиг. 3. Пятислойное ТЗП, напыленное из керамики на основе (25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃, керамический слой (25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-100 мкм, промежуточные слои - 80%(25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-20%NiCoCrAlYTa-100мкм; 50%(25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-50%NiCrAlY-100 мкм; 20%(25%HfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-NiCoCrAlYTa-100 мкм и, наконец, подслоя (HfO₂-15%Y₂O₃-80%NiCrAlY-100 мкм ($\times 400$)).

Таблица 1. Режимы напыления многослойных теплозащитных покрытий (сравниваемый вариант и заявка)

Наименование операции	Вид оборудования	Давление в камере, Мбар	Фракция порошка, мкм	Параметры напыления						
				Ток, А	Напряжение, В	Расход аргона, л/мин	Расход водорода, л/мин	Толщина покрытия, мкм	Дистанция напыления, м	Расход порошка, кг/час
Прототип										
Напыление подслоя NiCrAlY	VPS	80	≤50	500	60	40	7	100	230	3,0
Напыление 20%(HfO ₂ -15%Y ₂ O ₃ -80%NiCrAlY;	VPS	150	≤50	650	70	40	7	100	190	2,5/3,5
Напыление 50%(HfO ₂ -15%Y ₂ O ₃ -50%NiCrAlY;	VPS	300	≤50	650	70	40	8	100	140	4,0/3,0
Напыление 80%(HfO ₂ -15%Y ₂ O ₃ -20%NiCrAlY;	APS	-	≤50	700	70	40	9	100	120	4,0/1,5
Напыление HfO ₂ -15%Y ₂ O ₃ -	APS	-	≤50	750	70	40	9	100	110	2,5
Изобретение										
NiCoCrAlYTa	VPS	80	≤50	500	60	40	7	100	230	3,0
Напыление 20%(25%НfO ₂ - 75% ZrO ₂)-8%Y ₂ O ₃ - 80%NiCoCrAlYTa	VPS	150	≤50	600	65	50	7	100		2,0/3,0
Напыление 50%(25%НfO ₂ - 75% ZrO ₂)-8%Y ₂ O ₃ -50% NiCoCrAlYTa	VPS	300	≤50	600	65	50	7	100	120	3,0/2,0
Напыление 80% (25%НfO ₂ - 75% ZrO ₂)-8%Y ₂ O ₃ -20%NiCoCrAlYTa	APS	-	≤50	650	65	50	8	100	110	3,0/1,5
Напыление (25%НfO ₂ - 75% ZrO ₂)-8%Y ₂ O ₃	APS	-	≤50	700	60	50	8	100	100	2,0

APS-плазменное напыление на воздухе; VPS-плазменное напыление в вакууме; 3,5/1,5- расход порошка керамики/расход порошка никелевого сплава

Фиг. 4. Пятислойное ТЗП, напыленное по технологии заявки из керамики на основе (25%НfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃, керамический слой (25%НfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-100 мкм, промежуточные слои - 80%(25%НfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-20%NiCoCrAlYTa-100 мкм; 50%(25%НfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-50% NiCoCrAlYTa-100 мкм; 20%(25%НfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃-80%NiCoCrAlYTa-100 мкм и подслоя NiCoCrAlYTa-100 мкм (×400).

Для пятислойных ТЗП из керамики на основе HfO₂-ZrO₂-8%Y₂O напыляли два порошка керамики оксида гафния-диоксид циркония, стабилизированного оксидом иттрия, с различным процентным соотношением оксида иттрия: (50%НfO₂-50%ZrO₂)-8%Y₂O₃; (25%НfO₂-75%ZrO₂)-8%Y₂O₃.

Нанесение покрытий проводили на комплексе оборудования плазменного напыления покрытий фирмы "Плазма-Техник", включающем компьютерный пульт управления режимами нанесения покрытий, роботом для перемещения плазматрона, столом для крепления напыляемых образцов.

Покрытия наносили на торцевую поверхность дисковых образцов из сплава ЖС-32 диаметром 30 мм и толщиной 10 мм. Перед нанесением слоя керамического покрытия толщиной 0,40 мм наносили подслоя толщиной 0,10 мм методом плазменного напыления в динамическом вакууме из порошка состава: для прототипа - NiCrAlY и NiCoCrAlYTa по предлагаемому способу.

Слой керамического покрытия из частично стабилизированного оксидом иттрия оксида гафния наносили на режиме: напряжение дуги - 70 В, ток дуги - 750 А, дистанция напыления - 110 мм, расход аргона - 40 л/мин, расход водорода - 9 л/мин, расход порошка - 2,5 кг/ч, расход транспортирующего газа (аргона) - 8 л/мин.

Слой керамического покрытия из частично стабилизированного оксидом иттрия оксида гафния-диоксида циркония наносили на режиме: напряжение дуги - 60 В, ток дуги - 700 А, дистанция напыления - 100 мм, расход аргона - 50 л/мин, расход водорода - 8 л/мин, расход порошка - 2,0 кг/ч, расход транспортирующего газа (аргона) - 8 л/мин. После нанесения покрытий проводили испытания на стойкость к термоциклированию и на прочностные характеристики. Сравнительные данные испытаний покрытий, полученных по прототипу и предлагаемому способу, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние химического состава HfO₂-ZrO₂-8%Y₂O на стойкость к термоциклированию и на прочностные характеристики

Химический состав материала	Метод получения порошка	Количество термоциклов	Прочность сцепления, МПа
HfO ₂ -15 мас.%Y ₂ O ₃	прототип -	910	34,1
(50%НfO ₂ - 50% ZrO ₂)- 8%Y ₂ O ₃		1216	40,5
(25%НfO ₂ - 75% ZrO ₂)- 8%Y ₂ O ₃	-	1271	42,6

Прочность сцепления определяли на отрывной машине " Instron". Количественные оценки парамет-

ров определялись как усредненные по пяти измерениям. Покрyтия подвергались циклическому тестированию в печи при температуре 1300°C. Температура в печи замерялась платиновой термопарой и поддерживалась в пределах 1300±10°C. Цикл состоял из нагрева в течение 10 мин, выдержке при 1300°C в течение 60 мин и 60-минутном охлаждении до 300°C. В течение каждых 10 циклов образцы извлекались из печи для проверки, когда температура опускалась до 300°C. Испытания продолжались до разрушения керамического покрытия, за которое принимали формирование трещины, видимой невооруженным взглядом. В печи устанавливалась среда, имитирующая условия в камере сгорания газовой турбины, среда-продукты сгорания дизельного топлива, содержащего 1% серы и добавки 8*10⁻⁴%, синтетической морской соли ASTM 665-135 (соль Na₂SO₄-3,6% PbSO₄ - 5 мг·см⁻²).

Данные по термостойкости и прочности сцепления покрытий, полученные по прототипу и предлагаемому изобретению, приведены в табл. 2 и на фиг. 5.

Фиг. 5. Результаты термоциклирования ТЗП: 1 - HfO₂-15 мас.% Y₂O₃; 2 - (50%HfO₂-50%ZrO₂)-8%Y₂O₃; 3 - (25%HfO₂-75% ZrO₂)-8%Y₂O₃.

Как видно из фиг. 5 и табл. 2, градиентные покрытия, напыленные из порошков (25%HfO₂-75%ZrO₂), по технологии разработанной авторами, выдерживают в 1,4 раза больше циклов нагрев-охлаждение (циклическому тестированию в печи при температуре 1300°C), чем покрытие, полученное из порошка HfO₂-15%Y₂O₃, изготовленного согласно технологии прототипа, при этом прочность сцепления покрытий возрастает в 1,25 раза.

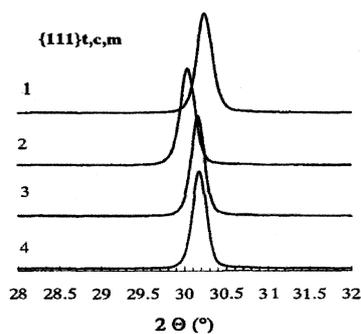
Таким образом, предложенный способ позволяет повысить термостойкость теплозащитных покрытий и обеспечивает повышенную прочность сцепления, что приводит к более длительной защите подложки от воздействий высоких температур.

Источники информации.

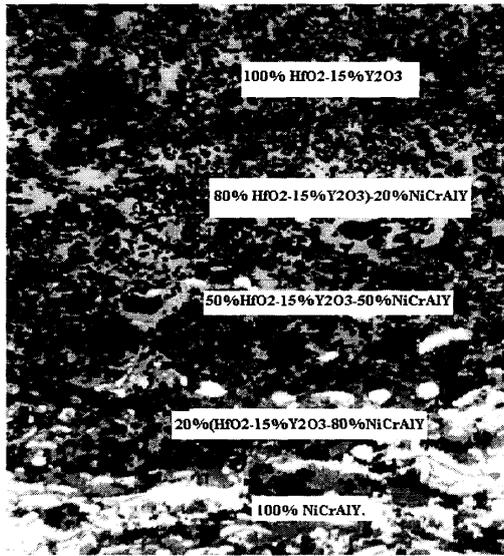
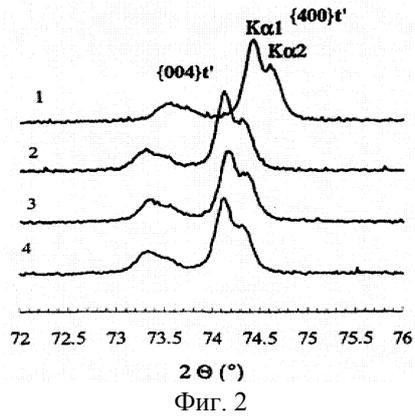
1. Патент РБ № 11379, МКИ⁴ С23С 4/04, 2007, № 6.
2. Патент РБ № 15928, МПК С 23С 4/04; С 23С 28/00/2012. - № 3.
3. Способ плазменного напыления покрытий: пат. 20819 Респ. Беларусь, МПК С 23С4 /04; С 23 С28 /00/ Оковитый В.А., Ильющенко А.Ф., Шевцов А.И., Оковитый В.В., Соболевский С.Б. - заявитель - ГНУ Институт порошковой металлургии, заявл. 04.02.2013, опублик. 28.02.2017//Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2017. № 2.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

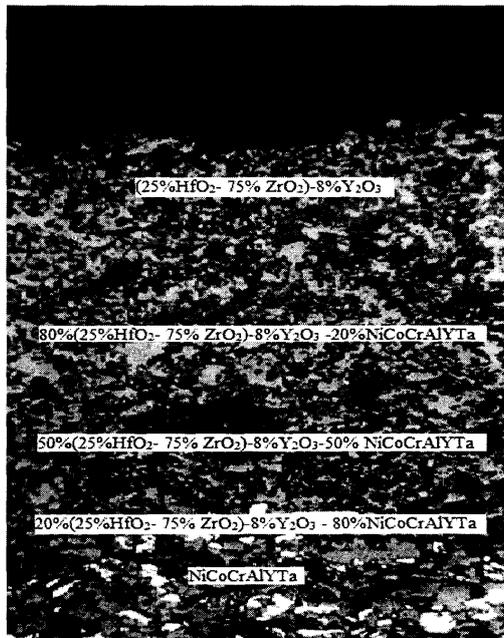
Способ нанесения газотермического покрытия, включающий напыление в вакууме подслоя из порошка никелевого сплава и первых двух промежуточных слоев из порошка никелевого сплава и порошка керамики, состоящего из основного и стабилизирующего оксидов, напыление на воздухе с интенсивным охлаждением третьего промежуточного слоя из порошка никелевого сплава и порошка керамики и керамического слоя из порошка, состоящего из основного и стабилизирующего оксида иттрия, при этом напыление промежуточных слоев осуществляют таким образом, что они имеют градиентное соотношение керамики и никелевого сплава: первый слой содержит 20 мас.% керамики, второй слой - 50 мас.% керамики, третий слой - 80 мас.% керамики, а градиентное соотношение керамики и никелевого сплава в промежуточных слоях создают путем одновременной подачи на срез плазмотрона из одного дозатора никелевого сплава, из другого дозатора порошка керамики и регулировки режимов подачи порошков: расхода транспортирующего газа, скорости вращения тарелки, скорости вращения ворошителя, при этом каждый из пяти слоев напыляют толщиной 100 мкм, отличающийся тем, что в качестве основного оксида используют композицию оксид гафния-диоксид циркония, в качестве сплава на основе никеля - сплав, включающий 20,0 мас.% кобальта; 25,0 мас.% хрома; 6,0 мас.% алюминия; 0,3 мас.% иттрия и 2,0 мас.% тантала, при этом керамический слой из композиции оксид гафния-диоксид циркония, стабилизированного оксидом иттрия, наносится при силе тока 700 А, напряжении 60 В, расходе аргона 50 л/мин, расходе водорода 8 л/мин, расходе порошка 2,0 кг/ч и дистанции напыления 100 мм.



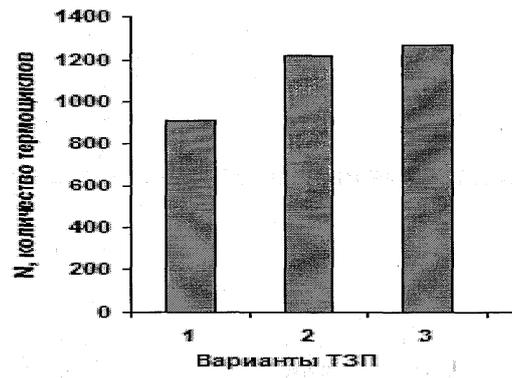
Фиг. 1



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5