



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 375 499** (13) **C2**

(51) МПК
C23F 17/00 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)
C23C 4/08 (2006.01)
C23C 4/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007146968/02, 20.12.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.12.2007

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2009

(45) Опубликовано: 10.12.2009 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **GB 2252567 A**, 12.08.1992. **RU 2280095 C2**, 10.03.2006. **RU 2305034 C1**, 27.08.2007. **JP 2001-323361 A**, 22.11.2001.

Адрес для переписки:

105118, Москва, пр-кт Буденного, 16, ФГУП
"Московское машиностроительное
производственное предприятие "Салют",
Правовое управление, Т.Е. Гордеевой

(72) Автор(ы):

Поклад Валерий Александрович (RU),
Крюков Михаил Александрович (RU),
Рябенко Борис Владимирович (RU),
Козлов Дмитрий Львович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Московское
машиностроительное производственное
предприятие "Салют" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ДЕТАЛЯХ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области машиностроения и может быть использовано, например, в авиационном двигателестроении для защиты деталей газотурбинных двигателей, работающих при высоких температурах. Проводят алитирование поверхности, нанесение вакуумно-плазменным напылением связующего слоя $MeCrAlY$, где в качестве Me используют Ni и/или Co . Затем наносят жаростойкий защитный слой $MeCrAlY$,

где $Me-Ni$ и/или Co , и керамический слой $ZrO_2 Y_2 O_3$ методом газотермического напыления. Затем осуществляют отжиг в вакууме при температуре не менее $900^\circ C$ и ниже $1050^\circ C$ в течение времени более 2 часов, но не более 4 часов. Повышается долговечность деталей с многослойным теплозащитным покрытием в условиях интенсивного термодинамического воздействия при работе в условиях температур не менее $1050^\circ C$. 6 з.п. ф-лы.

RU 2 375 499 C2

RU 2 375 499 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C23F 17/00 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)
C23C 4/08 (2006.01)
C23C 4/10 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007146968/02, 20.12.2007**

(24) Effective date for property rights:
20.12.2007

(43) Application published: **27.06.2009**

(45) Date of publication: **10.12.2009 Bull. 34**

Mail address:

**105118, Moskva, pr-kt Budennogo, 16, FGUP
"Moskovskoe mashinostroitel'noe
produzvodstvennoe predpriyatie "Saljut", Pravovoe
upravlenie, T.E. Gordeevoj**

(72) Inventor(s):

**Poklad Valerij Aleksandrovich (RU),
Krjukov Mikhail Aleksandrovich (RU),
Rjabenko Boris Vladimirovich (RU),
Kozlov Dmitrij L'vovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatie "Moskovskoe mashinostroitel'noe
produzvodstvennoe predpriyatie "Saljut" (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING MULTI-LAYER HEAT PROTECTING COATING ON PARTS OUT OF HEAT RESISTANT ALLOYS

(57) Abstract:

FIELD: machine building.

SUBSTANCE: invention refers to machine building and can be implemented, for example in air craft propulsion engineering for protection of parts of gas-turbine engines operating under high temperatures. The method consists in alitising of surface and in applying a binding layer of MeCrAlY by vacuum-plasma sputtering, where as Me Ni and/or Co is used. Further a heat resistant protecting layer of MeCrAlY is applied, where Me - Ni and/or Co and

a ceramic layer $ZrO_2Y_2O_3$ are applied by the method of gas-thermal sputtering. Then annealing is carried out in vacuum at temperature not less 900°C and below 1050°C during more, than 2 hours, but not more, than 4 hours.

EFFECT: increased service life of parts with multi-layer heat-protecting coating under conditions of intensive thermo-dynamic effect at operating with temperature not less 1050°C.

7 cl, 2 ex

Изобретение относится к области машиностроения и может быть использовано, например, в авиационном двигателестроении для защиты деталей газотурбинных двигателей, работающих при высоких температурах (рабочие и сопловые лопатки и т.д.).

5 Жаропрочные сплавы, например никелевые сплавы, при высоких температурах требуют защиты от окисления и перегрева.

Известен способ защиты никелевых жаропрочных сплавов силикатными эмалями, например для защиты сплава ЖС6КП применяются эмали ЭВТ-41М, ЭВТ-13-11, 10 ЭВТ-10 (Солнцев С.С. и Туманов А.Т. Защитные покрытия металлов при нагреве. - М., Машиностроение, 1976 г.) - аналог.

Однако при температурах эксплуатации, превышающих 1050°C, эти покрытия обладают низкой жаростойкостью и теплозащитным эффектом.

15 Для защиты жаропрочных сплавов часто применяются плазменные покрытия. Как правило, используются многослойные покрытия, состоящие из жаростойкого интерметаллидного слоя системы NiCrAl и теплозащитного слоя покрытия на основе ZrO₂.

Известен способ нанесения многослойных покрытий плазменным газотермическим 20 методом, где в качестве первого слоя применяют покрытие системы Ni-Cr-Al-Y, а в качестве второго слоя - керамику (Колбмыцев П.Т. Газовая коррозия и прочность никелевых сплавов. - М., Металлургия, 1984 г., с.169-170) - аналог.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения многослойных покрытий на жаропрочных сплавах термобарьерным покрытием (патент США 25 №4055705, НКИ 428/633, опубл. 25.10.1977 г.) - прототип.

Известный способ состоит из подготовки поверхности сплава, нанесения методом плазменного напыления жаростойкого слоя на основе NiCrAl толщиной 80-200 мкм, нанесения плазменным напылением термобарьерного слоя на основе ZrO₂Y₂O₃ 30 толщиной 250-750 мкм. В случае необходимости поверхность керамического слоя покрытия может быть подвергнута механической обработке для снижения аэродинамических потерь.

Данные покрытия имеют небольшой ресурс (не более 300 часов при температуре ≤1050°C) из-за отслоения керамического слоя. Причиной отслоения является 35 ускоренное окисление поверхности первого слоя и низкая прочность оксидной пленки, образующейся на границе металлического и керамического слоев покрытия.

Кроме того, известные композиции не могут обеспечить длительный ресурс деталей при их работе в условиях интенсивного термического воздействия при работе в 40 условиях температур не менее 1050°C.

Техническим результатом, на достижение которого направлено заявляемое изобретение, является повышение долговечности деталей с многослойным теплозащитным покрытием в условиях интенсивного циклического термического воздействия при работе в условиях высоких температур.

45 Указанный технический результат достигается тем, что способ получения многослойного теплозащитного покрытия на деталях из жаропрочных сплавов включает алитирование поверхности, нанесение вакуумно-плазменным напылением связующего слоя MeCrAlY, где в качестве Me используют Ni и/или Co, нанесение жаростойкого защитного слоя MeCrAlY, где в качестве Me используют Ni и/или Co, и керамического слоя ZrO₂Y₂O₃, причем жаростойкий и керамический слои покрытия наносят методом газотермического напыления, а отжиг деталей проводят при 50 температуре не менее 900°C и ниже 1050°C в течение времени более 2-х часов, но не

более 4-х часов.

В способе алитирование могут осуществлять до получения слоя покрытия толщиной 30-50 мкм.

В способе связующий слой покрытия могут наносить толщиной 20-50 мкм.

В способе жаростойкий слой покрытия могут наносить толщиной 60-100 мкм.

В способе керамический слой покрытия могут наносить толщиной 120-240 мкм.

В способе в качестве жаропрочных сплавов могут использовать сплавы, содержащие Ni и/или Co.

В способе в качестве Me могут использовать Ni и/или Co.

В заявляемом способе алитирование могут осуществлять способом газоциркуляционного осаждения или способом диффузионного насыщения из порошковой смеси или осаждением алюминия с последующим диффузионным отжигом.

Для достижения заявляемого технического результата существенной является как последовательность нанесения слоев, так и способы их нанесения, и заключающая операция термообработки.

Начальным этапом получения многослойного покрытия по заявляемому способу является нанесение защитного алитированного слоя на поверхность детали.

Алитирование возможно осуществлять либо способом газоциркуляционного осаждения, либо способом диффузионного насыщения из порошковой смеси или осаждением алюминия с последующим диффузионным отжигом.

Это связано с тем, что для достижения заявляемого технического результата существенным является создание диффузионного барьера для перехода алюминия из жаростойкого защитного слоя в материал детали, так как, в противном случае, уменьшение содержания алюминия в жаростойком защитном слое снижает долговечность покрытия, а следовательно, и детали, на которую оно нанесено.

Следующей операцией является нанесение связующего слоя состава $MeCrAlY$ на алитированную поверхность детали. Связующий слой наносят методом вакуумно-плазменного напыления, например вакуумно-плазменной технологией высоких энергий (ВПТВЭ) на установке МАП. Это обеспечивает высокое значение адгезии напыляемого связующего слоя к алитируемой поверхности.

Состав связующего слоя в качестве элемента Me может содержать Ni и/или Co и выбирается из условия совместимости с составом жаростойкого защитного слоя, который наносится позднее, а также с учетом рабочих температур детали. Так при температурах выше $1050^{\circ}C$ используют Ni или NiCo, при температурах ниже $1050^{\circ}C$ возможно использование Ni и/или Co.

Это связано с тем, что в состав жаростойких покрытий для жаропрочных сплавов, работающих в условиях температур $1050^{\circ}C$ и выше, как правило входит Ni или NiCo в количестве не менее 60% по массе.

Связующий слой, который в заявляемом способе располагается между алитированной поверхностью детали из жаропрочного сплава и жаростойким слоем, должен быть совместим с ними как по химическому составу, так и по теплофизическим свойствам, например коэффициенту термического расширения.

Количественные соотношения элементов связующего слоя зависят от условий работы детали, на которую наносят многослойное покрытие. В настоящее время из уровня техники известны составы, которые используются для нанесения таких покрытий.

Заявляемый технический результат достигается при использовании любого из

известных составов, который содержит матрицу MeCrAlY, где Me - Ni и/или Co.

На связующий слой наносят жаростойкий слой MeCrAlY методом газотермического напыления. Состав жаростойкого слоя в качестве элемента Me содержит Ni и/или Co.

Это объясняется так же, как и для связующего слоя покрытия.

Выбор метода нанесения жаростойкого слоя определяется требованиями обеспечения высокой адгезии его с наносимым позднее керамическим слоем.

Количественные соотношения элементов жаростойкого защитного слоя также зависят от условий работы детали, на которую наносят многослойное покрытие. В настоящее время из уровня техники известны составы, которые используются для нанесения таких покрытий. Заявляемый технический результат достигается при использовании любого из известных составов, который содержит матрицу MeCrAlY, где Me - Ni и/или Co.

Нанесение на жаростойкий защитный слой керамического слоя из диоксида циркония, стабилизированного окисью иттрия, осуществляют методом газотермического напыления на воздухе (например, APS). Это, в совокупности с остальными существенными признаками заявляемого способа, обеспечивает достижение заявляемого технического результата. Для реализации заявляемого способа используются известные составы компонентов керамического слоя покрытия.

Термообработку многослойного покрытия осуществляют по режиму отжиг в вакууме при температуре 900-1050°C в течение 2-4 часов.

Если температура ниже заявляемых значений, то отжиг в течение заявляемого времени не влияет на работоспособность и долговечность покрытия, а если выше, то ухудшаются характеристики долговечности из-за изменения химического состава как связующего, так и жаростойкого защитного слоев.

Если время обработки менее 2 часов, то в заявляемом интервале температур не происходит выравнивание химического и фазового состава связующего и жаростойкого защитного слоев, что приводит к снижению долговечности детали с покрытием.

Увеличение времени обработки свыше 4 часов не приводит к дополнительному увеличению долговечности покрытия.

Как показали проведенные заявителем исследования, заявляемый технический результат достигается только при выполнении в заявляемой последовательности всех существенных признаков, отраженных в независимом пункте формулы изобретения. В случае, если последовательность нанесения слоев, методы их нанесения и их качественный состав будут нарушены в силу вышеизложенного, технический результат достигнут не будет.

Для улучшения характеристик параметров многослойного покрытия толщину алитированного слоя выдерживают в пределах 30-50 мкм, толщину связующего слоя покрытия - 20-50 мкм, толщину жаростойкого подслоя покрытия - 60-100 мкм, а толщину керамического слоя - 120-240 мкм, при этом для получения оптимального результата суммарная толщина связующего и жаростойкого слоев должна быть в диапазоне от 100 до 150 мкм.

Кроме того, для получения оптимального результата составы для нанесения слоев покрытия целесообразно выбирать таким образом, чтобы с удалением от поверхности детали в каждом последующем содержащем Al слое его количество уменьшалось по сравнению с предыдущим слоем, например: нанесение алитированного слоя с содержанием Al - 15-22%, нанесение связующего слоя с содержанием Al - 10-12%, нанесение жаростойкого слоя с содержанием Al - 8-10%. Это связано с уменьшением

или устранением возможности диффузии Al из покрытия в поверхностный слой детали.

Примеры конкретного выполнения

Пример 1

5 На газодинамическом стенде проводились термоциклические испытания 2-х рабочих лопаток ТВД из никелевого жаропрочного сплава с покрытием.

На лопатку №1 было нанесено покрытие по следующей схеме: сначала жаростойкий слой - Co30Ni20Cr8Al1,0Y ; потом керамический слой - $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$

10 На лопатку №2 было нанесено покрытие по заявляемому способу - алитирование поверхности лопатки способом газодиффузионного алитирования (толщина слоя 40 мкм), нанесение связующего слоя $\text{Ni20Co20Cr11Al10,5Y}$ способом ВПТВЭ (толщина слоя 30 мкм), нанесение жаростойкого слоя Co30Ni20Cr8Al1,0Y способом плазменного напыления на воздухе (толщина слоя 100 мкм), напыление 15 керамического слоя $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$ способом плазменного напыления на воздухе (толщина слоя 200 мкм). После нанесения покрытия производили отжиг детали по режиму 1050°C, 2 часа.

Условия проведения испытаний

20 Режим минимальной T (300...350°C) - 25...35 с

Режим максимальной T (T=1050...1070°C) - 30...35 с.

Результаты испытаний

25 Лопатка №1 - появление сколов керамического слоя через 150 циклов после начала испытаний. Через 350 циклов полное скалывание покрытия по входной кромке лопатки. Через 750 циклов испытания были остановлены из-за трещины в материале лопатки.

30 Лопатка №2 - появление следов эрозионного износа керамического слоя после 350 циклов. Отсутствие скалывания керамического слоя вплоть до 1200 циклов - только эрозионная выработка керамического слоя (остаточная толщина 10-30 мкм). Отсутствие трещин в основном материале и жаростойком слое после 1200 циклов испытаний.

35 При заданных условиях испытаний увеличение долговечности покрытия, нанесенного по заявляемому способу, составило более 1,5 раз.

Пример 2

На стенде проводятся термоциклические испытания 2-х образцов из титанового сплава с теплозащитным покрытием.

40 На образец №1 наносили покрытие по следующей схеме: жаростойкий слой - Ni20Cr10Al1,0Y ; керамический слой - $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$.

45 На образец №2 наносили покрытие по заявляемому способу - алитирование поверхности образца способом вакуумного напыления Al с последующим диффузионным отжигом (толщина слоя 25 мкм), нанесение связующего слоя Ni20Cr12Al10,5Y способом ВПТВЭ (толщина слоя 25 мкм), нанесение жаростойкого слоя Ni20Cr10Al1,0Y способом плазменного напыления на воздухе (толщина слоя 60 мкм), напыление керамического слоя $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$ способом плазменного напыления на воздухе (толщина слоя 120 мкм).

Условия проведения испытаний

50 Выдержка в печи при температуре T 1000°C в течение 15 мин. Выгрузка образцов из печи и охлаждение струей сжатого воздуха в течение 5 минут до комнатной температуры (25-30°C).

Результаты испытаний

Образец №1 - появление сколов керамического слоя по краям образца через 130 циклов после начала испытаний. Через 250 циклов - полное скалывание покрытия (керамический и частично жаростойкие слои) на площади более 30% площади образца.

Образец №2 - появление незначительных сколов покрытия по краям образца через 125 циклов после начала испытаний. В дальнейшем скалывание керамического слоя не происходило вплоть до 350 циклов, после чего испытания были прекращены.

При заданных условиях испытаний увеличение долговечности покрытия, нанесенного по заявляемому способу, составило более 1,4 раз.

Формула изобретения

1. Способ получения многослойного теплозащитного покрытия на деталях из жаропрочных сплавов, включающий алитирование поверхности, нанесение вакуумно-плазменным напылением связующего слоя $MeCrAlY$, где в качестве Me используют Ni и/или Co , нанесение жаростойкого защитного слоя $MeCrAlY$, где $Me-Ni$ и/или Co , и керамического слоя $ZrO_2 Y_2 O_3$ и проведение отжига в вакууме, отличающийся тем, что жаростойкий и керамический слои покрытия наносят методом газотермического напыления, а отжиг деталей проводят при температуре не менее $900^\circ C$ и ниже $1050^\circ C$ в течение времени более 2 ч, но не более 4 ч.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что алитирование проводят с получением слоя покрытия толщиной 30-50 мкм.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что связующий слой покрытия наносят толщиной 20-50 мкм.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что жаростойкий слой покрытия наносят толщиной 60-100 мкм.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что керамический слой покрытия наносят толщиной 120-240 мкм.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве жаропрочных сплавов используют сплавы на основе Ni и/или Co .

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что алитирование осуществляют способом газотермического осаждения или способом диффузионного насыщения из порошковой смеси, или осаждением алюминия с последующим диффузионным отжигом.