



УКРАЇНА

(19) UA (11) 82188 (13) C2

(51) МПК (2006)

C23C 14/00

C23C 16/00

C23C 28/00

F01D 5/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ДЕТАЛЬ ГАЗОВОЇ ТУРБІНИ, ОСНАЩЕНА ЗАХИСНИМ ПОКРИТТЯМ, І СПОСІБ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА МЕТАЛЕВІЙ ОСНОВІ З СУПЕРСПЛАВУ

1

(21) 20041008777

(22) 27.10.2004

(24) 25.03.2008

(31) 0312619

(32) 28.10.2003

(33) FR

(46) 25.03.2008, Бюл.№ 6, 2008 рік

(72) БЕРТРАН СЕН- РАМОН, СІЛЬВА МАНЮЕЛЬ,  
НІХОЛЛС ДЖОН, КАРЛІН МАКСІМ

(73) СНЕКМА МОТЕРС

(56) UA, 42052, C2, 30.04.1999

UA, 46761, C2, 17.06.2002

UA, 48169, C2, 15.08.2002

US, 5856027, A, 05.01.1999

US, 6395406, B1, 28.05.2002

US, 6589668, B1, 08.07.2003

(57) 1. Деталь газової турбіни, що містить металеву основу із суперсплаву, сполучний нижній шар, сформований на основі, який містить інтерметалевий матеріал – алюміній, нікель і платину, й зовнішнє керамічне покриття, прикріплене плівкою оксиду алюмінію, утвореною на сполучному нижньому шарі, яка **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар містить, в основному, трикомпонентну систему Ni-Pt-Al, що складається зі структури типу  $\alpha - NiPt$  з добавками алюмінію.

2. Деталь газової турбіни за п. 1, яка **відрізняється** тим, що трикомпонентна система Ni-Pt-Al має склад  $Ni_zPt_yAl_x$ , де z, y, x підбрані таким чином, що  $0,05 < z < 0,40$ ,  $0,30 < y < 0,60$ , а  $0,15 < x < 0,40$ .

3. Деталь газової турбіни за п. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар додатково містить принаймні один додатковий метал, що не є алюмінієм, нікелем або платиною.

4. Деталь газової турбіни за п. 3, яка **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар додатково містить принаймні один метал, вибраний з кобальту і/або хрому.

5. Деталь газової турбіни за п. 3 або 4, яка **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар

2

додатково містить принаймні один метал, вибраний з паладію, рутенію і ренію.

6. Деталь газової турбіни за будь-яким з пп. 1-5, яка **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар додатково містить принаймні один реактивний елемент, вибраний з ітрію, цирконію, гафнію та лантаноїдів.

7. Деталь газової турбіни за будь-яким з пп. 1-6, яка **відрізняється** тим, що товщина сполучного нижнього шару складає від 2 мкм до 120 мкм.

8. Деталь газової турбіни за п. 7, яка **відрізняється** тим, що товщина сполучного нижнього шару складає менше 40 мкм.

9. Деталь газової турбіни за п. 7, яка **відрізняється** тим, що товщина сполучного нижнього шару складає менше 20 мкм.

10. Спосіб формування термічного захисного покриття на металевій основі із суперсплаву, що включає формування на основі сполучного нижнього шару, що містить інтерметалевий матеріал, який містить алюміній, нікель і платину, і формування зовнішнього керамічного шару, прикріпленого плівкою оксиду алюмінію, утвореною на сполучному нижньому шарі, який **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар переважно містить трикомпонентну систему Ni-Pt-Al, що складається зі структури типу  $\alpha - NiPt$  з добавками алюмінію.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар виготовляють шляхом формування на основі покриття, склад якого відповідає необхідному складу нижнього шару.

12. Спосіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар виготовляють шляхом формування покриття методом фізичного осадження пароподібної фази.

13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар формують шляхом фізичного осадження з пароподібної фази принаймні декількох елементарних шарів, відповідно, платини, нікелю й алюмінію і здійснення реакції між металами осаджених шарів.

(13) C2

(11) 82188

(19) UA

14. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар формують шляхом нанесення шарів, принаймні деякі з яких містять декілька компонентів нижнього шару у формі попередньо виготовленого сплаву.

15. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар формують шляхом нанесення попередньо сплавленого складу, що відповідає необхідному складу нижнього шару.

16. Спосіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар виготовляють шляхом формування покриття методом електrolітичного осадження.

17. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що сполучний нижній шар формують на основі із суперсплаву, що містить нікель, шляхом фізичного

осадження з пароподібної фази принаймні декількох попереми́нних, елементарних шарів платини і алюмінію, здійснення екзотермічної реакції між металами нанесених шарів і термічної обробкою при температурі, принаймні рівній 900 °С, з метою збудження дифузії нікелю основи в сполучний нижній шар.

18. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що термічну обробку при температурі, принаймні рівній 900 °С, здійснюють під час формування зовнішнього керамічного шару.

19. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що термічну обробку при температурі, принаймні рівній 900 °С, здійснюють до формування зовнішнього керамічного шару.

Даний винахід стосується створення захисного покриття на металевій підкладці із суперсплаву.

Винахід може бути застосовний при виготовленні деталей, що зберігають свої механічні властивості при високих температурах, зокрема деталей газових турбін, як-от лопатки турбін, зокрема турбін газотурбінних двигунів.

Для поліпшення робочих характеристик, зокрема продуктивності газових турбін бажана їхня експлуатація при якомога вищих температурах. Відоме використання так званих суперсплавів для виготовлення деталей, що працюють при високій температурі. Як правило, основним елементом цих суперсплавів є нікель, а додаткові елементи зазвичай вибирають з хрому, кобальту, алюмінію, молібдену, титана, танталу й багатьох інших матеріалів.

Можливість підвищення робочої температури забезпечують шляхом постачання металевої підкладки захисним покриттям, що утворює термічний бар'єр (термобар'єрним покриттям).

За відомою методикою виготовляють захисне покриття, що містить зовнішній шар з керамічного матеріалу і сполучний нижній шар з металу; зокрема сполучний нижній шар може містити алюміній і принаймні один інший метал, наприклад платину.

Сполучний нижній шар, розташований між металевою підкладкою з суперсплаву і зовнішнім керамічним шаром, забезпечує:

- можливість утворення й утримання на його поверхні плівки окису алюмінію, що сприяє адгезії зовнішнього керамічного шару,

- захист підкладки від корозії внаслідок окислювання киснем навколишнього середовища, який проникає крізь зовнішній керамічний шар,

- утворення бар'єра для дифузії певних елементів металевої підкладки, що могли б забруднити плівку окису алюмінію і внаслідок цього погіршити з'єднання між сполучним нижнім шаром і зовнішнім керамічним шаром, що призвело б до погіршення адгезії останнього.

Введення у сполучний нижній шар реактивних елементів, наприклад ітрію, церію, гафнію або лантанодів, посилює дію бар'єра дифузії і збільшує міцність "клеюкої" плівки окису алюмінію.

Відома методика створення сполучного нижнього шару з матеріалів типу  $MCrAlY$  (де М - метал, наприклад Fe, Ni, Co) способом плазмового напилювання, що не викликає реакції підкладки, так що з'єднання сполучного нижнього шару з підкладкою носить чисто механічний характер. Такі способи описані, наприклад, у [патентних публікаціях US 4055705 і US 5824423]. Втім, для одержання термостійкого нижнього шару йому необхідно додати значну товщину, як правило, не меншу за 50-100мкм, що призводить до небажаного збільшення маси деталі.

Інші відомі способи полягають у створенні сполучного нижнього шару з інтерметалевих матеріалів, що можуть мати меншу товщину завдяки своїй термостійкості. Зокрема, гарні характеристики показує інтерметалевий матеріал, що містить алюміній і платину.

Так, у [патентних публікаціях US 5716720 і US 5856027] описаний спосіб, що полягає в електrolітичному нанесенні на підкладку із суперсплаву на основі нікелю шару платини й у подальшому проведенні алітування пароподібною фазою при температурі понад 1000°С. Нікель, що надходить з підкладки, розповсюджується всередині сполучного нижнього шару. На поверхні сполучного нижнього шару методом термічної обробки створюють плівку окису алюмінію, після чого формують зовнішній керамічний шар, наприклад, з діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, шляхом фізичного осадження пароподібною фазою. Реактивний елемент може бути введений у сполучний нижній шар на етапі алітування пароподібною фазою. Гранична частина сполучного нижнього шару, що знаходиться над зоною дифузії поблизу від підкладки, складається з проміжної фази, яка містить від 18% до 28% по масі алюмінію, від 50% до 60% по масі нікелю й від 8% до 35% по масі платини, що відповідає фазі твердого розчину типу  $\beta$  на діаграмі двокомпонентної нікель-алюмінієвої фази ( $\beta$ -NiAl).

У [патентній публікації US 5238752] описаний інший спосіб, що полягає у створенні на підкладці із суперсплаву сполучного нижнього шару з інтерметалевого матеріалу, зокрема з матеріалу з

алюмінію і платини. Сполучний металевий шар створюють цементацією у твердому середовищі при температурі понад 985°C і товщині понад 25мкм. Плівку окису алюмінію створюють на поверхні сполучного нижнього шару методом окислювання перед формуванням, методом фізичного осадження пароподібної фази, керамічного зовнішнього шару, наприклад, з діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію.

У [патентній заявці EP 0985744] описується ще один спосіб, який передбачає формування шару платини на підкладці із суперсплаву на основі нікелю методом електроосадження або хімічного осадження пароподібної фази й осадження шару алюмінію, що утворюється з газоподібного галогеніду й розподіляється в шарі платини. Після нанесення кожного шару здійснюється десульфуризація методом термічної обробки при температурі понад 1050°C і видалення з поверхні окислини з метою усунення сірки, яка перешкоджає адгезії утворюваної плівки окису алюмінію до поверхні утвореного сполучного нижнього шару.

Також відомий описаний у [патентній заявці US 2002/0037220] спосіб, за яким сполучний нижній шар утворюється нанесенням, методом фізичного осадження пароподібної фази, декількох поперемінних елементарних шарів, що складаються з металу платинової групи й алюмінію, з екзотермічною реакцією між металами утворених шарів. Використання методу фізичного осадження пароподібної фази дозволяє зберегти температуру підкладки відносно невисокою, а саме значно нижчою за температуру, при якій елементи підкладки можуть почати дифундувати у формований нанесений шар.

Задача, на вирішення якої спрямовано даний винахід, полягає у створенні деталі газової турбіни, що містить металеву підкладку із суперсплаву і постачена захисним покриттям із сполучним нижнім шаром, розташованим між підкладкою і зовнішнім керамічним шаром, який мав би міцність і довгострокову стійкість до розшарування керамічного шару, маючи в той же час невеличку товщину і, отже, малу масу.

Згідно з винаходом вирішення поставленої задачі досягається створенням деталі газової турбіни, що містить металеву підкладку із суперсплаву, сполучний нижній шар, сформований на підкладці і який містить інтерметалевий матеріал, що містить алюміній, нікель і платину, й зовнішнє керамічне покриття, прикріплене плівкою окису алюмінію, утвореною на сполучному нижньому шарі.

При цьому сполучний нижній шар відповідно до винаходу переважно містить трикомпонентну систему Ni-Pt-Al, що складається зі структури типу  $\alpha$ -NiPt з добавками алюмінію.

Таким чином, відмітна особливість винаходу полягає в, щонайменше, переважній наявності у сполучному нижньому шару фази твердого розчину типу  $\alpha$  двокомпонентної діаграми нікель (Ni)-платина (Pt), причому дана фаза додатково містить алюміній (Al).

Завдяки високій стійкості такої фази сполучний нижній шар навіть невеличкої товщини може бути виготовлений без погіршення властивостей і,

зокрема, без зниження ефективності термічного захисту. Захисне покриття має підвищену стійкість до розшарування навіть після повторюваних циклів зміни температури.

Крім того, при використанні підкладки із суперсплаву на основі нікелю поступова дифузія нікелю з підкладки в сполучний шар може змінити склад цього шару, але не його структуру й, отже, не впливає на стійкість інтерметалевого матеріалу  $\alpha$ -NiPt. Це виявляється тим помітніше, що ближчий вихідний вміст нікелю до мінімального значення для ділянки  $\alpha$ -NiPt.

Фаза твердого розчину NiPt типу  $\alpha$  з добавками Al відома сама по собі й характеризується своєю кристалографічною структурою, як описано, зокрема, у [статті Janice L. Kann et al. "Phase Stability in (Ni, Pt)<sub>3</sub>Al Alloys", Scripta Metallurgica et Materiala, Vol.31, №11, pp.1461-1464, 1994].

Згадку про таку фазу також можна знайти у [статті B. Gleeson et al. "Effects on Platinum on the Interdiffusion and Oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys", Proceedings of the 6th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Materials Science Forum, Vols 461-464, pp.213-222, 2004].

В оптимальному варіанті трикомпонентна система Ni-Pt-Al має склад  $Ni_zPt_yAl_x$ , де Z, y, x підібрані таким чином, що  $0,05 < z < 0,40$ ,  $0,30 < y < 0,60$ ,  $0,15 < x < 0,40$ .

Сполучний нижній шар може містити один або декілька додаткових металів, що не є Al, Ni або Pt, зокрема принаймні один метал, вибраний з кобальту і хрому, який збільшує стійкість шару, і/або принаймні один дорожчий метал, вибраний з паладію, рутенію й ренію.

Сполучний нижній шар також може містити принаймні один реактивний елемент, вибраний з ітрію, цирконію, гафнію і лантанодів.

У будь-якому випадку сполучний нижній шар переважно утворюється трикомпонентною системою Ni-Pt-Al, яка краще складає принаймні 75% атомного відсоткового складу нижнього шару.

Товщина сполучного нижнього шару в оптимальному варіанті складає від 2мкм до 120мкм, а краще не перевищує 40мкм. Завдяки стійкості, що надається наявністю фази  $\alpha$ -NiPt, може бути передбачена і ще менша товщина, яка не перевищує 20мкм, що призведе до обмеження вартості виготовлення й маси сполучного нижнього шару.

Інша задача, на вирішення якої спрямовано даний винахід, полягає у створенні способу здійснення захисного покриття, що утворює термічний бар'єр на металевій підкладці із суперсплаву, зі стійким сполучним нижнім шаром, що має малу масу.

Для вирішення поставленої задачі за винаходом пропонується спосіб, що включає формування на підкладці сполучного нижнього шару, який містить інтерметалевий матеріал, що містить алюміній, нікель і платину, й формування зовнішнього керамічного шару, прикріпленого плівкою окису алюмінію, утвореною на сполучному нижньому шарі.

При цьому відповідно до винаходу формують сполучний нижній шар, що містить переважно трикомпонентну систему Ni-Pt-Al, що складається зі структури типу  $\alpha$ -NiPt з добавками алюмінію.

Відповідно до одного з варіантів здійснення способу сполучний нижній шар виготовляють шляхом формування на підкладці покриття, склад якого відповідає необхідному складу нижнього шару. При цьому використовують процес типу "оверлей" (тобто процес формування оверлейного покриття), не допускаючи значної або помітної дифузії елементів підкладки в покриття.

Серед придатних до використання процесів можна назвати методи фізичного осадження пароподібної фази, методи осадження катодним розпиленням або плазмовим напилуванням, а також методи електролітичного осадження.

Так, сполучний нижній шар може бути сформований шляхом фізичного осадження з пароподібної фази, принаймні декількох елементарних шарів, відповідно, платини, нікелю й алюмінію і здійснення реакції між металами осаджених шарів.

Також можливе формування сполучного нижнього шару шляхом нанесення декількох шарів, принаймні деякі з яких містять декілька компонентів нижнього шару у формі попереднього сплаву, зокрема, нанесення шарів сплавів, наприклад NiPt або PtAl, що перемежуються з шарами Al або Ni.

Також можливе формування сполучного нижнього шару шляхом фізичного осадження пароподібної фази з використанням джерела, склад якого відповідає необхідному складу сполучного нижнього шару, наприклад, із застосуванням плазмового розпилення попередньо сплавленої суміші порошків.

Відповідно до іншого варіанта здійснення винаходу сполучний нижній шар формують на підкладці із суперсплаву на основі нікелю шляхом фізичного осадження з пароподібної фази принаймні декількох елементарних поперемих шарів платини і алюмінію, проведення екзотермічної реакції між металами нанесених шарів при помірній температурі, тобто меншій за 900°C і, як правило, що складає порядку 700°C, і термічною обробкою з метою порушення дифузії нікелю підкладки в сполучний нижній шар. Термічна обробка може бути проведена окремо від формування зовнішнього керамічного шару або бути результатом формування зовнішнього керамічного шару, якщо воно відбувається при відносно високій температурі. Заявником спостерігалось, що термічної обробки при температурі, щонайменше, рівній 900°C, достатньо для збудження дифузії нікелю підкладки по всьому сполучному нижньому шарі за умови відносно невеликої товщини останнього, наприклад меншої або рівної 10мкм. У той же час при більшій товщині може знадобитися більш висока температура. Також було виявлено, що ця дифузія призводить до формування стійкої фази типу  $\alpha$ -NiPt.

Даний винахід стане зрозумілішим із нижченаведеного опису, який подається як приклад здійснення винаходу, що не вносить яких-

небудь обмежень. Опис містить посилання на додані креслення, на яких:

- Фіг.1 вкрай схематично зображує в розрізі металеву підкладку із суперсплаву, постачену покриттям за винаходом;

- Фіг.2 схематично зображує характерну лунку кристалічної решітки фази твердого розчину  $\alpha$ -NiPt з добавками алюмінію;

- Фіг.3 ілюструє один з варіантів здійснення способу за винаходом;

- Фіг.4-6 ілюструють приклади здійснення першого етапу способу за Фіг.3;

- Фіг.7 ілюструє інший варіант здійснення способу за винаходом;

- Фіг.8 містить фотографію, зроблену за допомогою сканувального електронного мікроскопа й відповідну поперечному перерізу захисного покриття, виготовленого за одним із варіантів здійснення винаходу на металевій підкладці із суперсплаву;

- Фіг.9 ілюструє результати дослідів, здійснених, відповідно до відомих методів, з деталями, постаченими покриттям за винаходом;

- Фіг.10 і 11 містять фотографії, зроблені за допомогою сканувального електронного мікроскопа й відповідні поперечному перерізу захисного покриття, виготовленого за іншим варіантом здійснення винаходу, до і після термічної обробки.

Нижченаведений опис стосується виготовлення захисного покриття на металевій деталі із суперсплаву, в типовому випадку деталі газової турбіни, наприклад лопатки турбіни газотурбінного двигуна.

Захисне покриття відноситься до типу, вкрай схематично зображеного на Фіг.1. На металевій підкладці 10 із суперсплаву формують покриття, що містить сполучний нижній шар 12 з інтерметалевого матеріалу, що складається, в основному, з алюмінію, нікелю і платини, і зовнішній керамічний шар 16, закріплений на півці 14 окису алюмінію, утворений на поверхні сполучного нижнього шару.

Відповідно до винаходу інтерметалевий матеріал, що утворює сполучний нижній шар, містить, в основному, трикомпонентну систему Ni-Pt-Al, що складається з фази типу  $\alpha$ -NiPt з добавками алюмінію. Така фаза може бути визначена кристалографічною структурою, зображеною на Фіг.2. Ця структура являє собою гранецентровану тетрагональну систему типу L1<sub>0</sub>. Атоми Ni і Al розташовані у вершинах і центрах граней (001), а атоми Pt розташовані в центрах граней (100) і (010). Розміри a, b, c лунками кристалічної решітки (Фіг.2) такі, що 0,37нм < a = b < 0,40нм, а 0,35нм < c < 0,36нм. Краще вибирають трикомпонентну систему Ni<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>, де коефіцієнти z, y і x підібрані таким чином, що 0,05 < z < 0,40, 0,30 < y < 0,60, а 0,15 < x < 0,40.

Ділянка, що містить фазу  $\alpha$ -NiPt, цілком відділена від ділянки, що містить фазу  $\beta$ -NiAl, як підтверджується у вищезгаданій статті B. Gleeson et al.

До складу сполучного нижнього шару, крім Ni, Al, Pt, можуть бути додані інші елементи, зокрема реактивні елементи (вибрані з ітрію, цирконію,

гафнію та лантаноїдів), що підвищують ефективність бар'єра дифузії деяких елементів підкладки, здатних зменшити міцність захисного покриття, і збільшують стійкість плівки 14 окису алюмінію. Також можуть бути додані інші метали, що мають сприятливий вплив, наприклад паладій, рутеній або реній, або ж кобальт і/або хром, які підвищують термостійкість покриття.

Плівку 14 окису алюмінію формують методом окислювання алюмінію дифузійного бар'єра. Вона забезпечує захист від корозії, викликаній окислюванням. Крім того, її "клейкість" ("адгезійність") забезпечує адгезію керамічного зовнішнього покриття 16.

Керамічне зовнішнє покриття 16, в основному, забезпечує термоізоляцію. Воно виготовлене із жаростійкого оксиду, наприклад діоксиду цирконію, оксиду ітрію або діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, і може бути утворене методом фізичного осадження пароподібної фази, наприклад, з випарюванням електронним пучком або плазмовим випарюванням за добре відомими способами.

Сполучний нижній шар може мати такий атомний склад:

від 75% до 100% вищеописаної трикомпонентної системи Ni-Pt-Al,  
від 0% до 10% кобальту і/або хрому,  
від 0% до 5% одного або декількох реактивних елементів, вибраних з Y, Zr, Hf і лантаноїдів,  
від 0% до 10% дорогоцінних металів, вибраних з Pd, Ru і Rh.

Товщина сполучного нижнього шару переважно складає від 2мкм до 120мкм. Завдяки високій термічній стійкості, що надається фазою  $\alpha$ -NiPt, в оптимальному варіанті ця товщина може бути меншою за 40мкм або навіть 20мкм.

Перший варіант здійснення

Відповідно до першого варіанта здійснення (Фіг.3) сполучний нижній шар формують шляхом нанесення покриття, що має необхідний склад сполучного нижнього шару, без істотної або помітної дифузії елементів, що надходять з підкладки, тобто шляхом нанесення оверлейного покриття (етап 20).

Потім (етап 22) на сполучному нижньому шарі формують зовнішній шар з утворенням на поверхні сполучного нижнього шару плівки окису алюмінію. Для цього може використовуватися метод фізичного осадження пароподібної фази під впливом електронного пучка (ЕВ-РВД). Металеві підкладки, постачені сполучним нижнім шаром, уміщують у камеру над джерелом керамічного матеріалу, наприклад мішенню з діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію (стабілізованого оксидом ітрію  $Y_2O_3$ ). Осадження відбувається в розрідженій атмосфері, утвореній сумішшю аргону й кисню, внаслідок збудження джерела керамічного матеріалу електронною гарматою. Цей метод добре відомий як такий.

Етап 20 може бути здійснений різноманітними методами, із застосуванням процесу фізичного осадження пароподібної фази (РВД), наприклад катодного розпилення, осадження РВД під впливом електронного пучка (ЕВ-РВД) або

дуговим випарюванням за допомогою плазми або без неї.

Відповідно до першого прикладу (Фіг.4) етап 20 включає М-кратне повторення нанесення послідовності елементарних шарів платини (крок 201), алюмінію (крок 202), платини (крок 203) і нікелю (крок 204), а потім фінальне нанесення елементарного шару платини (крок 205). Перед формуванням керамічного зовнішнього шару може бути проведена помірна термічна обробка (крок 206) з метою формування інтерметалевого матеріалу внаслідок взаємодії металів елементарних шарів. Цю термічну обробку здійснюють при температурі меншій за 900°C, наприклад, порядку 700°C, щоб уникнути надмірної дифузії елементів підкладки з її частини, суміжної з інтерметалевим матеріалом. Термічну обробку здійснюють у вакуумі або в розрідженій нейтральній атмосфері протягом, наприклад, періоду, що складає від 0,5 год. до 3 год.

Слід зазначити, що помірна термічна обробка необов'язкова, оскільки інтерметалевий матеріал також може бути утворений у результаті підвищення температури при формуванні керамічного зовнішнього шару.

Слід також відзначити, що в послідовності елементарних нанесених шарів елементарний шар алюмінію переважно розташований між двома елементарними шарами платини, щоб уникнути реакції між алюмінієм і нікелем, яка могла б перешкоджати дифузії платини в інтерметалевий матеріал. Перший елементарний шар складається, в основному, з платини, оскільки вона найменш схильна до дифузії в підкладку. Останній елементарний шар також складається, в основному, з платини, оскільки вона найменше схильна до окислювання під впливом повітря або парціального тиску кисню наприкінці формування сполучного нижнього шару.

Елементарні шари мають індивідуальну товщину, яка, щонайменше для алюмінію, не перевищує 2000нм, а краще не перевищує 1500нм. Значення цієї товщини може бути вибране значно меншим за це граничне значення, наприклад, таким, що не перевищує 200нм. Така порівняно мала товщина вибирається, якщо після термічної обробки необхідно одержати гомогенну структуру, тобто таку структуру, в якій не залишається слідів формування сполучного нижнього шару з накладених один на одного елементарних шарів.

Кількість М повторюваних послідовностей елементарних шарів визначається залежно від товщини елементарних шарів і необхідної сумарної товщини сполучного нижнього шару. Відповідно до цієї товщини кількість елементарних шарів може варіюватися від декількох шарів до декількох десятків або навіть декількох сотень.

Слід зазначити, що нанесені елементарні шари можуть мати різноманітну товщину.

У будь-якому випадку співвідношення сумарних товщин шарів кожного металу залежить від необхідного складу інтерметалевого матеріалу сполучного нижнього шару.

В другому прикладі (Фіг.5) етап 20 включає N-кратне повторення нанесення послідовності

елементарних шарів двокомпонентної системи, наприклад NiPt, (крок 210) і алюмінію (крок 211) перед необов'язковою помірною термічною обробкою (крок 206), як і в процесі за Фіг.4. Зрозуміло, в іншому варіанті можна передбачити чергування нанесення двокомпонентної системи PtAl і нікелю Ni. Склад двокомпонентної системи NiPt, товщина елементарних шарів і їхня кількість вибираються залежно від необхідного складу і товщини сполучного нижнього шару.

У третьому прикладі (Фіг.6) етап 20 включає послідовне нанесення Р шарів трикомпонентної системи Ni-Pt-Al (крок 216) перед необов'язковою помірною термічною обробкою (крок 206).

Кожному шару надають склад, що відповідає необхідному складу сполучного нижнього шару.

У вищеописаних процесах за Фіг.4-6, зокрема, в разі використання методу PVD, використовують джерела або мішені з нікелю, платини або алюмінію, виготовлені із сумішей двох з цих металів, або ж джерела (мішені), виготовлені із суміші всіх трьох металів, причому метали можуть знаходитися, наприклад, у порошкоподібному стані. Якщо сполучний нижній шар має додатково містити інші метали або інші елементи, вони можуть бути отримані з додаткових джерел або мішеней шляхом нанесення окремими елементарними шарами або ж заздалегідь додані в необхідній пропорції до принаймні одного джерела або мішені нікелю і/або платини, і/або алюмінію.

Відповідно до ще одного приклада здійснення сполучний нижній шар може бути сформований методом електролітичного осадження без істотного контакту з підкладкою. Цей процес може бути здійснений шляхом послідовного нанесення шарів різноманітних металів або їхнього одночасного нанесення.

Другий варіант здійснення

У відповідності з другим варіантом здійснення винаходу (Фіг.7), у якому використовується металева підкладка із суперсплаву на основі нікелю, сполучний нижній шар виготовляють шляхом формування на першій стадії процесу інтерметалевого матеріалу, що містить, в основному, алюміній і платину, й у використанні на завершальній стадії процесу дифузії нікелю з підкладки, що викликається підвищенням температури до або під час формування зовнішнього керамічного шару.

Перша стадія процесу може бути здійснена шляхом поперемінного нанесення елементарних шарів платини (етап 30) і алюмінію (етап 32) методом фізичного осадження пароподібної фази з використанням екзотермічної реакції між утвореними шарами. Для цього може бути використаний спосіб, описаний у вищезгаданій [патентній заявці US 2002/0037220].

З вищезгаданих причин перший елементарний шар, осаджуваний на підкладці, і останній осаджуваний елементарний шар (етап 34) краще є шарами платини.

Етап 36 помірної термічної обробки здійснюють таким чином, щоб у результаті екзотермічної реакції між платиною й алюмінієм елементарних шарів утворився інтерметалевий

матеріал. Термічну обробку виконують при температурі меншій за 900°C, наприклад, порядку 700°C, щоб уникнути надмірної дифузії елементів підкладки в суміжну з нею частину інтерметалевого матеріалу. Термічну обробку здійснюють в неокисній атмосфері, наприклад, у вакуумі або в інертній атмосфері протягом періоду, що складає від 0,5 год. до 3 год., наприклад, близько 2 год. У процесі термічної обробки алюміній кожного шару дифундує в прилеглі шари платини. Плівка окису алюмінію утворюється на поверхні сполучного нижнього шару в результаті подальшого впливу окисного середовища.

Елементарні шари мають індивідуальну товщину, яка принаймні для алюмінію не перевищує 2000 нм, а краще не перевищує 1500 нм. Значення цієї товщини може бути вибране значно меншим за це граничне значення, наприклад, таким, що не перевищує 200 нм.

Товщина і кількість шарів вибирають відповідно до необхідного співвідношення Al/Pt у сполучному нижньому шарі і з його необхідною товщиною.

Нанесення елементарних шарів платини й алюмінію може бути здійснене методом катодного розпилення, методом фізичного осадження пароподібної фази під впливом електронного пучка або методом дугового випарювання з використанням плазми або без нього, оскільки ці процеси забезпечують досить точне регулювання кількості нанесеного металу й, отже, товщини елементарних шарів. Ці процеси, у яких використовуються джерела або мішені з платини й алюмінію, добре відомі самі по собі.

Введення у сполучний нижній шар принаймні одного додаткового металу і/або принаймні одного реактивного елемента може бути здійснене з використанням одного або декількох додаткових джерел або мішеней або додаванням цих елементів до джерел або мішеней з платини й алюмінію.

Потім формують зовнішній керамічний шар (етап 37), піднімаючи при цьому температуру підкладки до значення, достатнього, щоб викликати дифузії нікелю, який міститься в металевій підкладці, у сполучний нижній шар. Значення цієї температури має бути тим більшим, що більша товщина сполучного нижнього шару. Воно краще складає не менше 900°C при товщині від 2 мкм до 10 мкм і може перевищувати 1000°C при більшій товщині.

Інші метали, що містяться в підкладці, наприклад кобальт і хром, також можуть бути схильні до дифузії. Втім, сполучний нижній шар зберігає свої властивості бар'єра дифузії елементів, які можуть міститися в підкладці, наприклад вольфраму, молібдену, танталу, які можуть викликати зменшення міцності захисного покриття і, зокрема, стійкості плівки окису алюмінію, що знаходиться на поверхні сполучного нижнього шару.

Заявнику даного винаходу вдалося показати, що нікель, який дифундує в сполучний нижній шар, утворює в поєднанні з платиною стійку фазу типу  $\alpha$ -NiPt.

В одному з прикладів здійснення термічної обробки при температурі не меншій за 900°C, що викликає дифузію нікелю, який міститься в підкладці, у сполучний нижній шар, може бути здійснена окремо, перед формуванням зовнішнього керамічного шару.

#### Приклад 1

Використовувалися металеві деталі з монокристалічного суперсплаву на основі нікелю, що мають такий склад (у масових відсотках):

6,5% Co, 7,5% Cr, 5,3% Al, 1,2% Ti, 8% Ta, 2% Mo, 5,5% W і залишок Ni.

Деталі були покриті перемежованими шарами платини й алюмінію в процесі фізичного осадження пароподібної фази методом катодного розпилення за вищеписаним другим варіантом здійснення (Фіг.7). Було здійснено нанесення 84 елементарні шари платини завтовшки 30nm кожний по черзі з нанесенням 83 елементарних шарів алюмінію завтовшки 66nm кожний.

Температура була підвищена до 700°C; дана температура підтримувалася протягом 2 годин, щоб викликати екзотермічну реакцію між елементарними шарами. Це призвело до утворення шару з товщиною, рівною 7,5мкм, що складається з інтерметалевого матеріалу з платини й алюмінію типу PtAl<sub>2</sub>.

Потім здійснили нанесення зовнішнього керамічного шару з діоксиду цирконію ZrO<sub>2</sub>, стабілізованого оксидом ітрію Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (у пропорції 8% по вазі). Нанесення було здійснене за вищеподаною методикою методом фізичного осадження пароподібної фази під впливом електронного пучка. Температура підкладки була піднята до приблизно 1000°C на час, вибраний, щоб забезпечити утворення зовнішнього шару з діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, з товщиною, приблизно рівною 125мкм.

#### Приклад 2

Використовували процедуру, описану в прикладі 1, але з обмеженням кількості елементарних шарів платини й алюмінію для одержання в результаті екзотермічної реакції між ними шару інтерметалевого матеріалу типу PtAl<sub>2</sub> із товщиною, приблизно рівною 2,5мкм.

На Фіг.8 наведена мікрофотографія, що ілюструє отриманий результат.

#### Приклад 3 (для порівняння)

На підкладках такого самого складу, що й використовуваний у прикладах 1 і 2, сформували сполучний нижній шар методом електролітичного нанесення шару платини і його алітування пароподібною фазою, щоб одержати відповідно до відомих методів сполучний нижній шар, що відповідає фазі типу β двокомпонентної діаграми Ni-Al з добавкою платини. Потім сформували зовнішній керамічний шар, як описано в прикладі 1.

Досліди на стійкість до циклічних змін температури в окисному середовищі (у повітрі) виконували на деталях А, В і С, отриманих способами, описаними, відповідно, у прикладах 1, 2 і 3, причому кожний цикл зміни температури включав швидке підвищення температури до 1100°C, її підтримку протягом 1 год., повернення до

температури навколишнього середовища і її підтримку протягом 15хв.

Як показано на Фіг.9, деталі В продемонстрували задовільну міцність протягом 624 циклів, що є чудовим результатом з урахуванням вкрай малої товщини (2,5мкм) сполучного нижнього шару, порівняно до товщини використовуваних у даний час сполучних нижніх шарів (характерне значення 60мкм). Деталі А і С задовільно витримали до 1086 циклів.

Можливість зменшення товщини сполучного нижнього шару призводить до підвищення швидкості виготовлення, зниження вартості матеріалів (навіть незважаючи на відносно високий вміст платини) і зменшення маси, що є значною перевагою.

#### Приклад 4

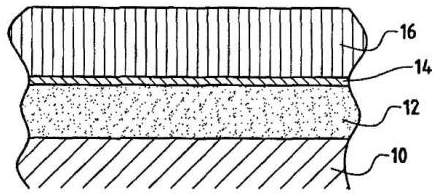
Металеву деталь з того самого монокристалічного суперсплаву, що й у прикладі 1, постачили послідовністю перемежованих шарів за схемою Pt, Al, Pt, Ni із завершальним шаром Pt (за зображенням на Фіг.4 прикладом першого варіанта здійснення). Використовували процес фізичного осадження пароподібної фази методом катодного розпилення. Було нанесено 13 елементарних шарів Pt завтовшки приблизно 181nm кожний, 6 елементарних шарів Ni завтовшки приблизно по 268nm кожний і 6 елементарних шарів Al завтовшки приблизно по 171nm кожний.

Виконали термічну обробку у вакуумі при температурі, приблизно рівній 700°C, щоб викликати реакцію між елементарними шарами без міграції речовини з підкладки, виготовленої з монокристалічного суперсплаву. В такий спосіб одержали покриття з інтерметалевого матеріалу завтовшки приблизно 7,1мкм. Покриття мало такий атомний склад: 45% Pt, 28% Al і 27% Ni.

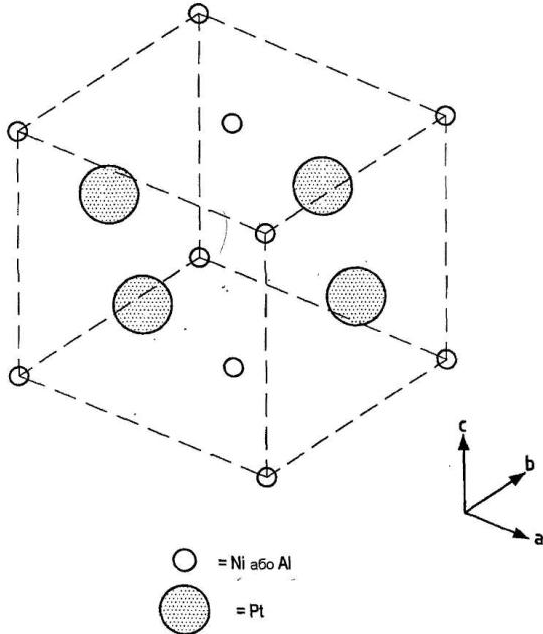
Дослідження покриття методом дифракції рентгенівських променів дозволило переконатися в наявності кристалічної структури, характерної для фази α-NiPt із добавками алюмінію.

На Фіг.10 і 11 зображений поперечний переріз покриття до і після термічної обробки відповідно.

15



ФІГ. 1

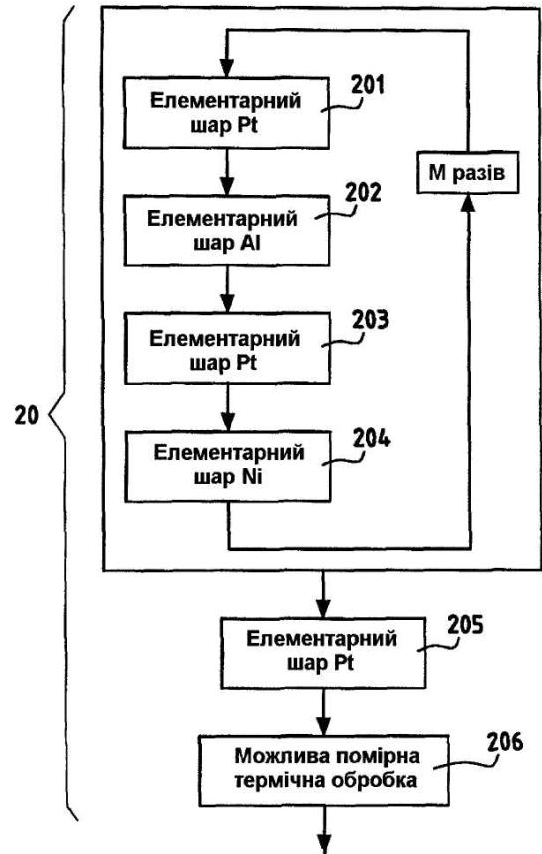


ФІГ. 2

16

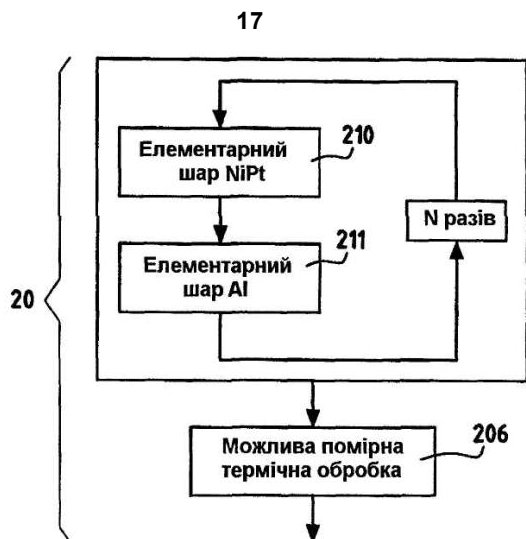


ФІГ. 3



ФІГ. 4





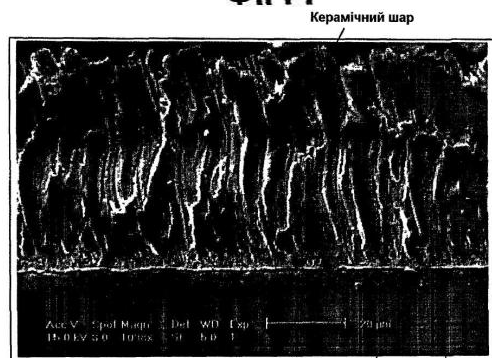
ФІГ. 5



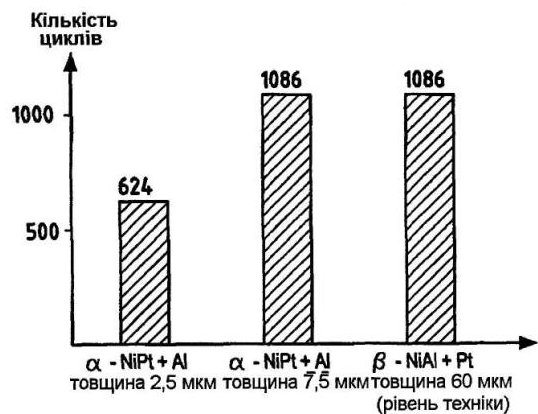
ФІГ. 6



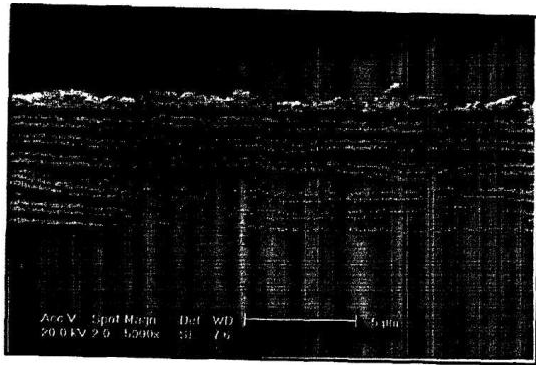
ФІГ. 7



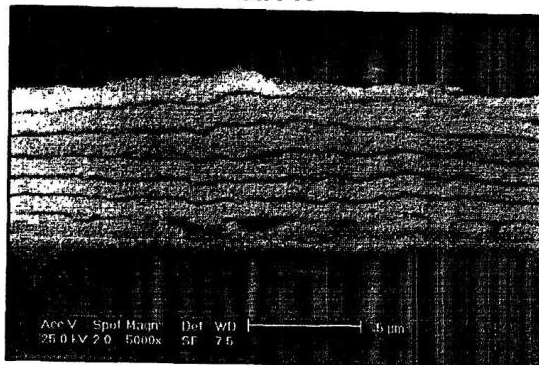
ФІГ. 8



ФІГ. 9



ФИГ. 10



ФИГ. 11