

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОНДЕНСАЦИОННЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СО СВЯЗУЮЩИМ СЛОЕМ NiAl, ЛЕГИРОВАННЫМ Y, Hf, Dy

К. Ю. Яковчук<sup>1</sup>, Ю. Э. Рудой<sup>1</sup>, А. В. Микитчик<sup>1</sup>, Е. В. Оноприенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Государственное предприятие «Международный центр электронно-лучевых технологий Института электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины».

03150, г. Киев-150, ул. Горького (Антоновича), 68. E-mail: yakovchuk@paton-icebt.kiev.ua

<sup>2</sup>ТОВ «ОПТЕК».

04070, г. Киев, ул. Ильинская, 8. E-mail: onoprienko@optecgroup.com

Проведен анализ современных методов повышения служебных характеристик жаростойкого сплава NiAl, используемого в качестве связующего слоя в термобарьерных покрытиях, путем введения в его состав активных элементов, например Y, Hf, Dy. Представлены результаты исследования структуры и свойств конденсационных термобарьерных покрытий NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 40...50/140...160 мкм на образцах из жаропрочного сплава ЖС-32ВИ с добавками Y, Hf, Dy в NiAl, в том числе с градиентным распределением их концентрации по толщине слоя NiAl. Установлено, что добавки активных элементов уменьшают в 4–5 раз средний размер зерен конденсированного слоя NiAl. Показано, что активные элементы в связующем слое выделяются как по границам, так и внутри зерен NiAl в виде частиц размером от 5 нм до 20 мкм в зависимости от уровня их концентрации. Установлено, что наиболее высокой термоциклической долговечностью при испытаниях на воздухе по режиму 40...1150 °С обладают градиентные покрытия NiAlDy/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которых содержание диспрозия градиентно увеличивается по толщине слоя NiAl, достигая максимума (4...9 %) у границы раздела с внешним керамическим слоем. Отмечено, что позитивный эффект от введения Dy, в сравнении с Y, в состав NiAl обеспечивается благодаря торможению диффузии Al (примерно в 1,2 раза), замедлению скорости роста слоя окалины Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на границе раздела металл–керамика и повышению адгезии слоя окалины за счет встраивания веретенообразных выделений оксидов на основе диспрозия в слой окалины. Библиогр. 19, ил. 13.

**Ключевые слова:** конденсационные градиентные термобарьерные покрытия; внешний керамический слой на основе диоксида циркония; жаростойкий связующий слой NiAl; активные элементы Y, Hf, Dy; жаропрочные сплавы; термоциклическая долговечность термобарьерных покрытий

Современные термобарьерные покрытия (ТБП), применяемые для защиты лопаток газотурбинных двигателей (ГТД), представляют собой многослойные композиции: жаростойкий связующий слой, наносимый на поверхность подложки (защищаемой детали), и внешний керамический слой с низким уровнем теплопроводности, как правило, на основе ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ). Между этими слоями находится тонкий слой окалины на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (так называемый TGO — thermally grown oxide), обеспечивающий адгезионную связь слоев покрытия. Жаростойкий связующий слой и внешний керамический слой наносятся путем нескольких последовательных технологических процессов, например диффузионным насыщением, катодным распылением, плазменным напылением, электронно-лучевым испарением и конденсацией в вакууме (ЕВ-РВД) [1–4].

В качестве материала жаростойкого связующего слоя используют сплавы типа М–Cr–Al–Y (где

М — это Ni, Co, Fe, взятые в отдельности или в комбинации), но их уровень жаростойкости резко снижается при температуре выше 1150 °С. Сплавы на основе алюминиды никеля (β-модификация NiAl) обладают более высоким уровнем жаростойкости (до температуры 1200 °С) и поэтому также могут использоваться в качестве жаростойкого связующего слоя термобарьерных покрытий [5–7].

Долговечность термобарьерных покрытий при высокой температуре в условиях теплосмен во многом определяется процессами окисления поверхности жаростойкого связующего слоя NiAl (в основном скоростью роста слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на границе контакта NiAl/внешний керамический слой и адгезией слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Замедление процессов окисления поверхности жаростойкого связующего слоя NiAl и повышения его адгезии способствует увеличению времени до скалывания внешнего керамического слоя и, соответственно, повышению долговечности термобарьерного покрытия. С этой

целью связующий слой NiAl дополнительно легируют введением небольшого количества (от 0,01 до 1 мас. %) различных активных к кислороду химических элементов, например Y, Zr, Ce, La, Hf, Dy [8–10], которые позволяют замедлить скорости роста слоя окалины  $Al_2O_3$  на поверхности NiAl, а также повысить адгезию слоя окалины. Позитивный эффект от введения указанных активных элементов (АЭ) связывают прежде всего с образованием «клиновидных» выделений на границе раздела окалины и NiAl, которые увеличивают сцепление слоя окалины с металлом, формированием слоя окалины с более совершенной структурой, а также с подавлением роста пустот/пор на межфазной границе и уменьшению «вспучивания» (rumpling) слоя окалины [11–14]. При одновременном легировании такими элементами, как Hf и Y, достигается наиболее высокая жаростойкость NiAl за счет синергетического эффекта [1].

Характерной особенностью приведенных выше результатов исследований, а также и многих других аналогичных публикаций, является гомогенное легирование (или модифицирование микроструктуры) жаростойкого связующего слоя NiAl максимально возможным количеством активных химических элементов и соединений для повышения жаростойкости и термической стабильности, а также для улучшения адгезии слоя окалины  $Al_2O_3$ , в результате чего повышается общая долговечность термобарьерного покрытия.

Представляется целесообразным дальнейшее совершенствование термобарьерных металлокерамических покрытий с жаростойким связующим слоем NiAl проводить в направлении как экономного легирования за счет создания градиентных по составу и структуре покрытий, так и путем нанесения подобных многослойных структур за один технологический процесс.

В настоящей статье рассмотрены результаты исследований структуры, а также термоциклической долговечности различных вариантов многослойных термобарьерных покрытий NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных путем электронно-лучевого испарения и конденсации в вакууме (ЕВ-РVD) по одностадийной технологии на образцах из жаропрочных сплавов с введением активных элементов Y, Hf, Dy в жаростойкий связующий слой NiAl, включая их градиентное распределение по содержанию.

**Объекты и техника эксперимента.** В качестве объекта исследований использовали образцы (подложки) жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ в виде шайб диаметром 14,5 мм и толщиной 6 мм следующего химического состава,

мас. %: основа — Ni; 5,0 Cr; 9,0 Co; 1,0 Mo; 8,3 W; 4,0 Ta; 4,0 Re; 1,5 Nb; 6,0 Al.

Перед нанесением покрытий поверхность образцов полировали с использованием шлифовальных бумаг до значения  $R_a = 0,8$  мкм.

Нанесение термобарьерных покрытий NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> производили за один технологический цикл на электронно-лучевых установках типа УЭ-202 и УЭ-207 путем последовательного испарения таблетки NiAl (без добавок и с добавками активных элементов) и слитков ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из двух расположенных рядом испарителей. Для испарения применяли таблетки предварительно сплавленных NiAl, NiAlY и NiAlDy (содержание Al в таблетках составляло 48 %) массой 115 г. При введении добавок гафния в жаростойкий связующий слой NiAl использовали одновременное совместное испарение таблетки NiAl и прутка Hf, расположенного в отдельном тигле рядом с испарителем с таблеткой NiAl. Технологические особенности подготовки испаряемых материалов и осаждения покрытий NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также методика исследования их структуры и свойств изложены в работе [15]. Толщина осажденного жаростойкого связующего слоя NiAl составляла около 40 мкм, а внешнего керамического — 140...160 мкм. Для изучения влияния содержания легирующих добавок АЭ в NiAl их концентрация варьировалась в интервале от 0,05 до 1, 2 % (Y и Hf) и от 0,1 до 12 % (Dy). В ряде случаев осаждение жаростойкого связующего слоя с добавками АЭ проводили по режиму, обеспечивающему градиентное распределение содержания активного элемента, при этом оно увеличилось от минимальных значений у границы раздела с жаропрочным сплавом (подложкой) и достигло максимальной концентрации у границы раздела со слоем окалины  $Al_2O_3$ .

После осаждения градиентного ТБП проводили вакуумную термическую обработку образцов при температуре 1100 °С в течение 2 ч.

Печные термоциклические испытания образцов на воздухе проводили по режиму: нагрев до 1150 °С в течение 7 мин, выдержка на протяжении 45 мин, ускоренное охлаждение образцов потоком воздуха (вентилятором) до 50 °С в течение 8 мин. Полным разрушением термобарьерного покрытия считали скол 30 % площади внешнего керамического слоя.

**Результаты и их обсуждение.** Микроструктура термобарьерного покрытия NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осажденного за один технологический цикл, приведена на рис. 1. Распределение химических элементов по толщине жаростойкого связующего слоя и во внешнем керамическом приведено на рис. 2.

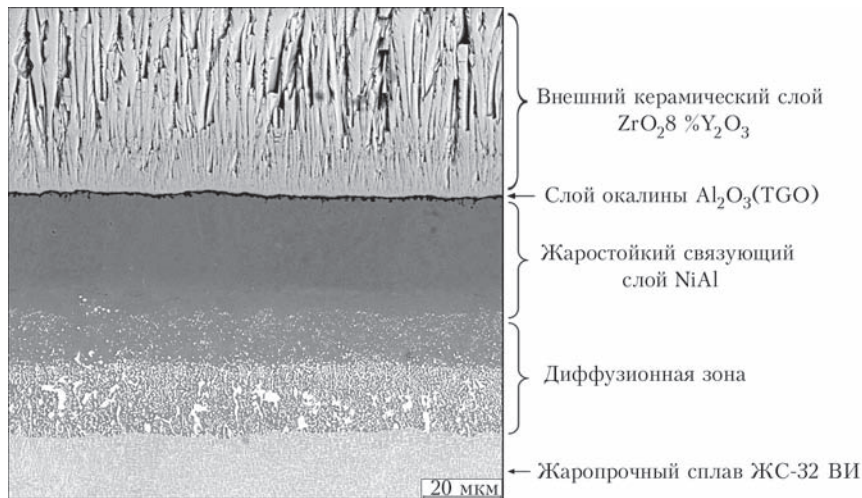


Рис. 1. Микроструктура термобарьерного покрытия NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на жаропрочном сплаве ЖС-32ВИ после вакуумной термообработки

Характер диффузионных процессов, происходящих в композиции жаропрочный сплав–конденсированный слой NiAl после его осаждения и в процессе вакуумной термической обработки детально рассмотрены в работе [15]. При градиентном распределении добавки АЭ в NiAl его содержание постепенно увеличивалось от минимальной концентрации на границе раздела с подложкой (жаропрочным сплавом) до максимальных значений у границы раздела со слоем окалины Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3).

При введении АЭ в состав NiAl происходит измельчение его микроструктуры, при этом средний размер зерна уменьшается в 4–5 раз (рис. 4, 5). Наименьший размер зерен NiAl (3...4 мкм) отмечен при совместном легировании иттрием и гафнием.

Введение добавок АЭ в состав слоя NiAl на уровне до 1 % практически не оказывает влияния на уровень его микротвердости. При увеличении содержания АЭ выше 2...3 % микротвердость слоя NiAl повышается на 15...20 %.

Конденсированная зона моноалюминида никеля без добавок и с добавками АЭ в состоянии по-

сле вакуумного отжига имеет равноосную структуру. Содержание алюминия в конденсированной зоне покрытия во всех образцах находилось в пределах 30...34 % в состоянии после осаждения и 26...29 % после вакуумного отжига. Расшифровка электронограмм показала, что при конденсации в качестве основной фазы формируется β-NiAl. Связующий слой NiAl объединяет в себе конденсированный слой NiAl и две диффузионные зоны в жаропрочном сплаве — внешнюю и внутреннюю (рис. 1). Эти диффузионные зоны формируются в процессе осаждения и термической обработки покрытия за счет встречной диффузии алюминия из NiAl к жаропрочному сплаву (внешняя зона) и тугоплавких элементов из жаропрочного сплава в NiAl (внутренняя зона).

В результате вакуумной термообработки на межфазной границе NiAl и внешнего керамического слоя формируется прослойка окалины из

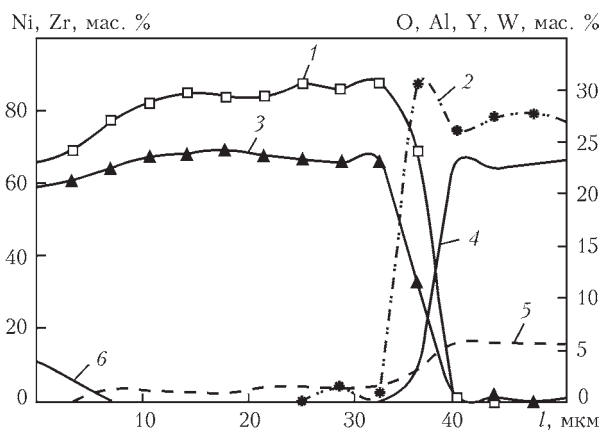


Рис. 2. Распределение основных химических элементов (1 — Al; 2 — O; 3 — Ni; 4 — Zr; 5 — Y; 6 — W) по толщине на границе раздела металл–керамика в термобарьерном покрытии NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

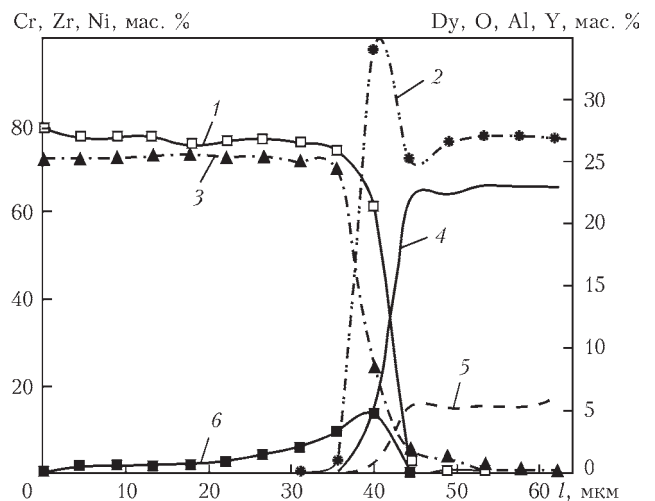


Рис. 3. Распределение основных легирующих элементов (1 — Al; 2 — O; 3 — Ni; 4 — Zr; 5 — Y; 6 — Dy) по толщине на границе раздела металл–керамика в термобарьерном градиентном покрытии NiAlDy/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

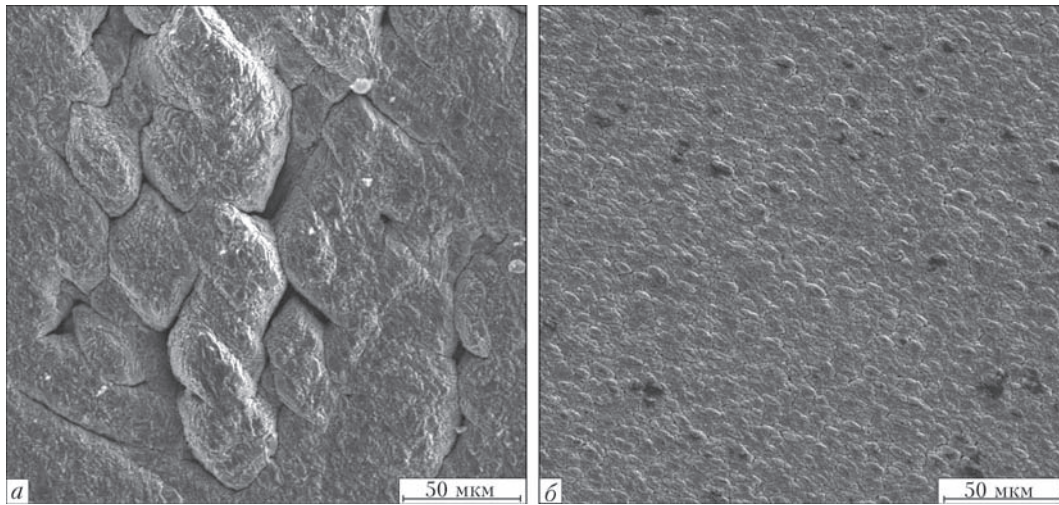


Рис. 4. Микроструктура поверхности жаростойкого слоя NiAl (а) и NiAlDy (б)

оксида алюминия (TGO, толщиной до 0,4 мкм), при этом слой окалины  $Al_2O_3$  плотно прилегает к жаростойкому связующему слою, пористость на межфазной границе отсутствует.

Отмечено, что вакуумная термическая обработка также вызывает активную диффузию АЭ из глубины конденсированного слоя к межфазной границе с TGO. Вероятной движущей силой данного процесса является высокое сродство АЭ к кислороду. В результате в слое NiAl под слоем TGO формируются частицы или их агломераты, обогащенные АЭ. Микрорентгеноспектральным анализом установлено достаточно высокое (~ до 3 %) содержание в них кислорода. При суммарном легировании конденсированного слоя больше, чем 0,2 % АЭ обнаружено присутствие в слое TGO частиц тройных соединений АЭ с алюминием и кислородом, а также частиц оксидов АЭ.

Известно, что добавки АЭ имеют ограниченную растворимость в NiAl: иттрий и диспрозий практически не растворяются [16], а раствори-

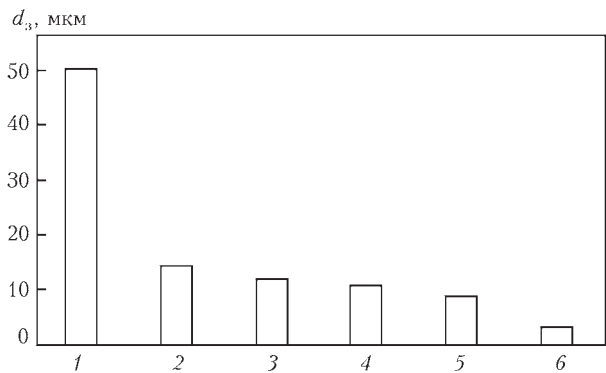


Рис. 5. Влияние добавок активных элементов (1 — NiAl; 2 — NiAlDy; 3 — NiAlY; 4 — NiAlZrY; 5 — NiAlHf; 6 — NiAlHfY) на средний размер зерна в NiAl

мость гафния не превышает 1,3 % (при 1100 °С) и 2,9 % (при 1200 °С) [16–18]. Вводимые в жаростойкий связующий слой NiAl добавки АЭ выделяются как внутри зерен, так и по границам в виде двойных или тройных интерметаллидных фаз. При этом размер этих выделений зависит от кон-

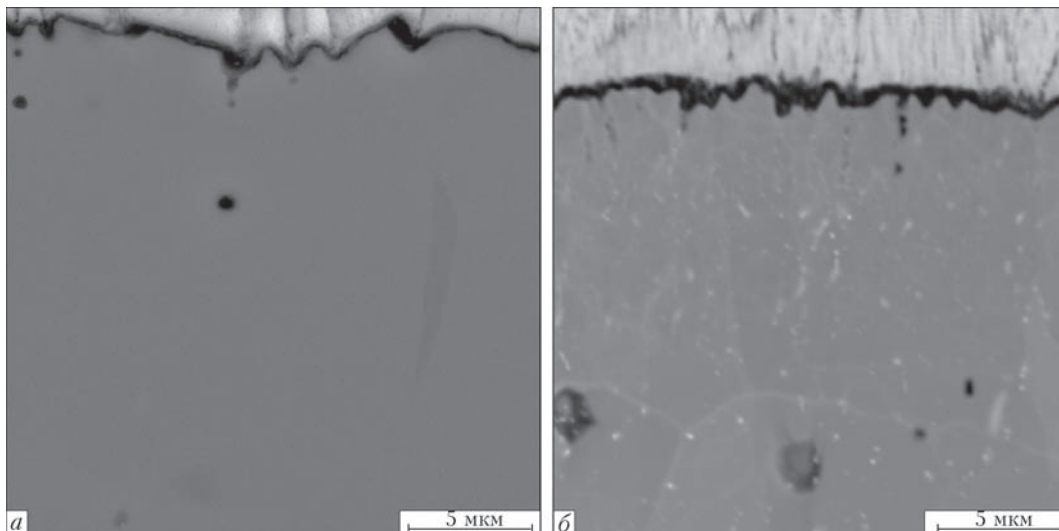


Рис. 6. Микроструктура границы контакта металл–керамика в покрытиях NiAl/  $ZrO_2-8\% Y_2O_3$  (а) и NiAlY/ $ZrO_2-8\% Y_2O_3$  (б)

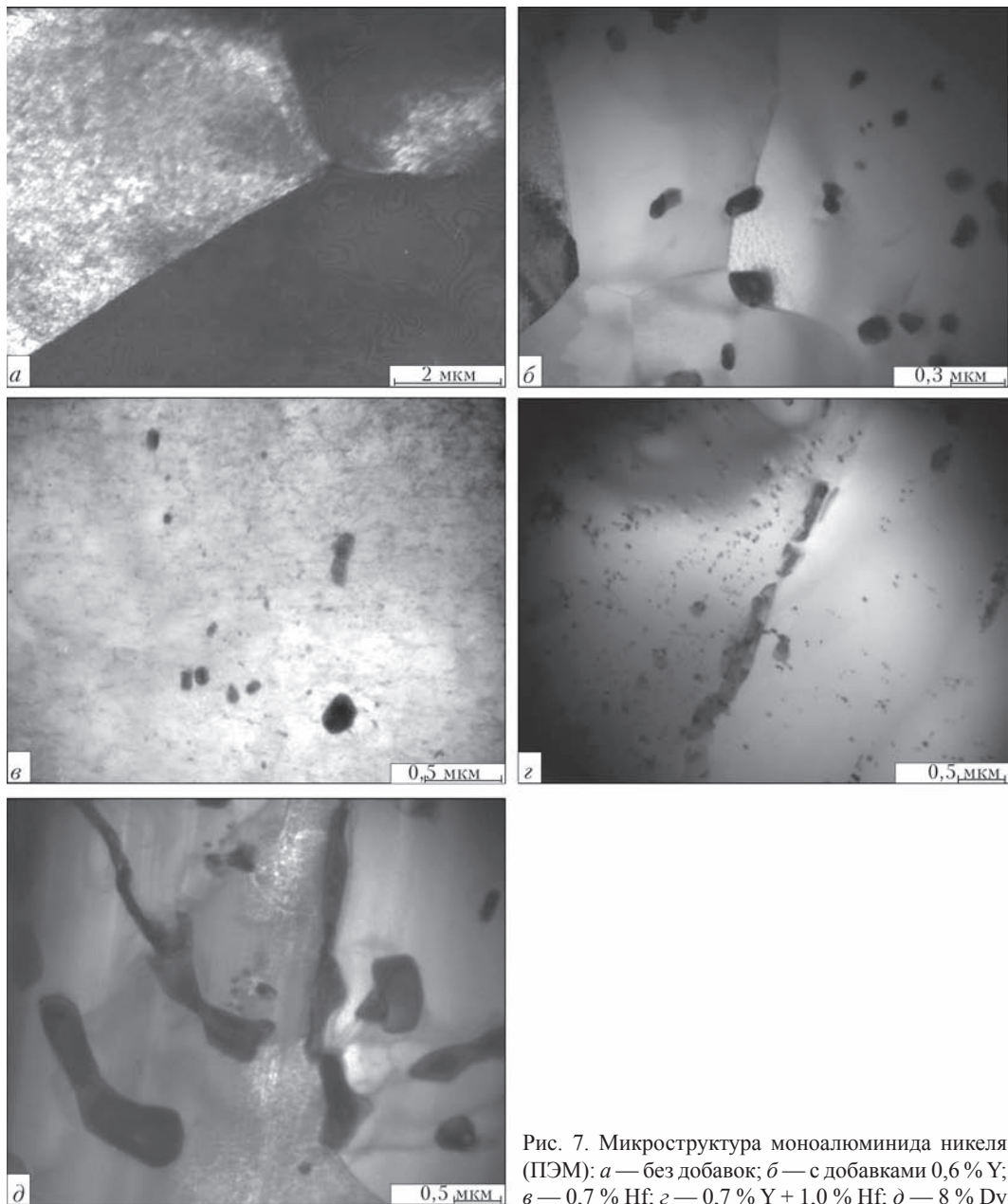


Рис. 7. Микроструктура моноалюминиды никеля (ПЭМ): *a* — без добавок; *b* — с добавками 0,6 % Y; *c* — 0,7 % Hf; *z* — 0,7 % Y + 1,0 % Hf; *d* — 8 % Dy

центрации добавки АЭ в конкретном участке слоя NiAl. Например, при введении 0,6 % Y выделяются интерметаллидные частицы  $Ni_5Y$  размером 100...200 нм, имеющие равноосную форму и равномерную локализацию в матрице (внутри зерна моноалюминиды никеля и по его границам).

На рис. 7, *a-d* представлены светлопольные изображения структуры  $\beta$ -NiAl конденсированной зоны покрытия после термической обработки без легирующих добавок (*a*) и при введении иттрия (*b*), гафния (*c*), иттрия и гафния одновременно (*z*).

При легировании  $\beta$ -NiAl гафнием наблюдается больший разброс размерных значений частиц: от наноразмерных 10...25 нм до частиц размерами около 150 нм (рис. 7, *c*). В целом размер преципитата меньше, чем при легировании иттрием. Обнаружено присутствие двух интерметаллидных фаз,

которые различаются по структуре и составу, предположительно  $Al_3Hf$  и  $Ni_2AlHf$  (фаза Гейслера).

При одновременном введении иттрия и гафния в количестве 0,4...1,0 % в матрице  $\beta$ -NiAl выявлены частицы тех же интерметаллидов, что описаны выше —  $Ni_5Y$ ,  $Al_3Hf$  и  $Ni_2AlHf$  (рис. 7, *z*). Преципитаты на основе иттрия выделяются в виде крупных частиц (до 0,3 мкм) внутри и по границам зерен моноалюминиды никеля. В то же время фазы на основе гафния имеют значительно меньшие размеры (10...50 нм) и выделяются внутри зерен NiAl в виде отдельных частиц или их цепочек.

При повышении концентрации АЭ в NiAl до 1,2...1,4 % размер выделяемых интерметаллидных частиц увеличивается до 0,5...1,0 мкм, при этом они выделяются преимущественно в виде цепочек по границам зерен.

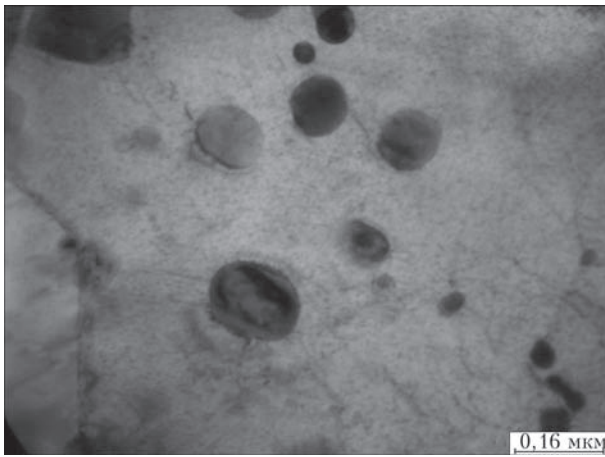
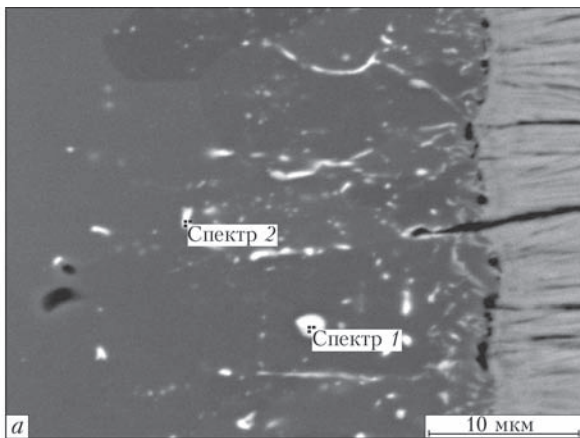


Рис. 8. Выделение частиц на основе диспрозия внутри зерен NiAl



Спектр	O	Al	Cr	Co	Ni	Dy	Всего
Спектр 1	-	8,12	-	0,68	58,21	33	100
Спектр 2	2,36	16,7	0,79	2,5	58,13	19,53	100

Рис. 9. Микроструктура границы контакта металл–керамика в градиентном покрытии NiAlDy/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и химический состав частиц (мас. %) на основе диспрозия, выделяющихся в слое NiAl (б)

При легировании β-NiAl диспрозием наблюдается выделение глобулярных частиц DyNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (данные СЭМ и EDX анализа, результаты исследований [10–12]) внутри зерен (рис. 8) и частиц вытянутой веретеноподобной формы фазы DyNiAl преимущественно по граница зерен (рис. 7, д). Размер этих частиц также зависит от концентрации диспрозия в NiAl и колеблется от 5 нм до 20 мкм при содержании Dy на уровне 0,05...0,1 и 6...8 % соответственно (рис. 9).

При исследовании термоциклической долговечности установлено, что наиболее высоким уровнем долговечности обладали варианты термобарьерных покрытий NiAlYHf/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiAlDy/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с градиентным распределением содержания диспрозия (рис. 10).

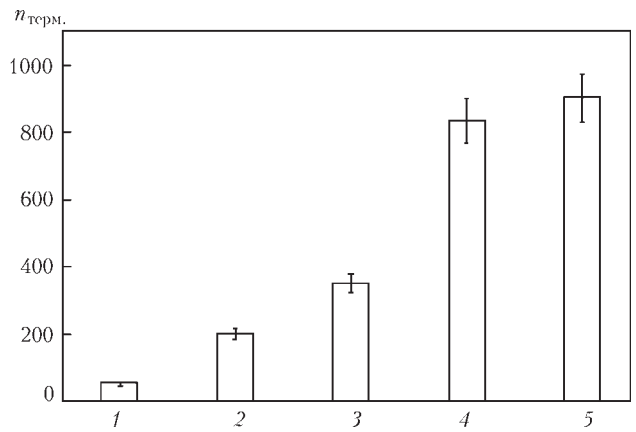


Рис. 10. Влияние добавок активных элементов (1 — NiAl; 2 — NiAlHf; 3 — NiAlY; 4 — NiAlHfY; 5 — NiAlDy) в жаростойкий связующий слой NiAl на термоциклическую долговечность покрытий NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

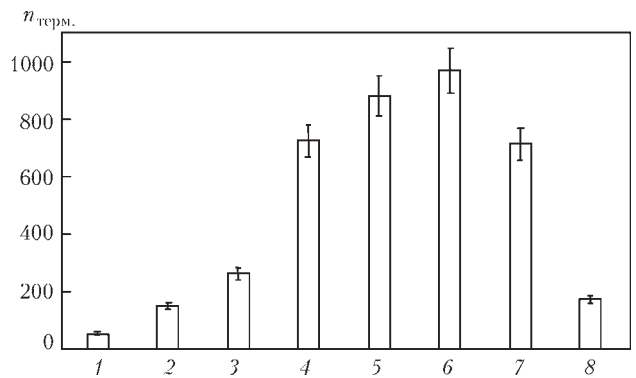


Рис. 11. Влияние содержания диспрозия (1 — 0; 2 — 0,6; 3 — 0,9; 4 — 3,2; 5 — 5,6; 6 — 8,2; 7 — 10,1; 8 — 14,2 %) в жаростойком связующем слое NiAl у границы раздела с внешним керамическим на термоциклическую долговечность покрытий NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

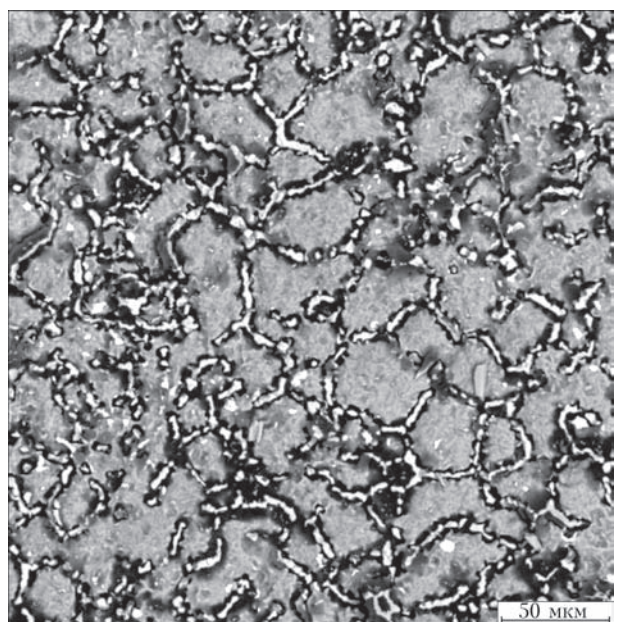


Рис. 12. Микроструктура поверхности жаростойкого связующего слоя NiAlDy после 600 термоциклов

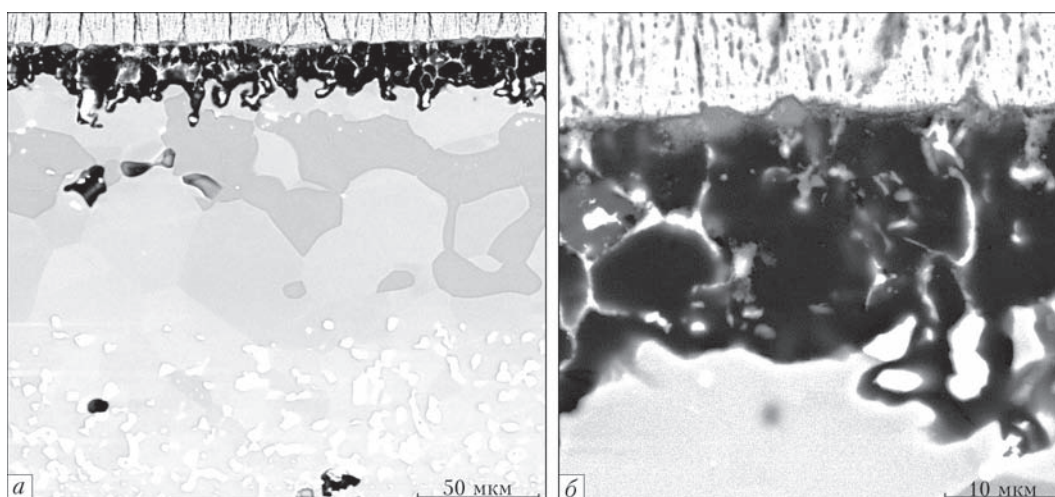


Рис. 13. Микроструктура зоны контакта металл–керамика (а) и слоя TGO (б) в градиентном покрытии NiAlDy/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после 600 термоциклов

Следует отметить, что вариант покрытия с добавками иттрий–гафний является более сложным для реализации с технологической точки зрения, т.к. необходимо одновременное испарение из двух тиглей (гафний, обладавая низкой упругостью давления пара в вакууме, требует испарения из отдельного источника). Поэтому более предпочтительным для разработки промышленной технологии нанесения термобарьерных покрытий является вариант NiAlDy/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Результаты исследований по оптимизации содержания диспрозия в жаростойком слое NiAl приведены на рис. 11. При этом уровень содержания Dy анализировали на участках под TGO. Оптимальный диапазон содержания диспрозия в жаростойком связующем слое NiAl, обеспечивающий наиболее высокую термоциклическую долговечность покрытий, находится на уровне 5...10 %.

При исследовании образцов с покрытиями NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (без добавок и с добавками АЭ) после термоциклических испытаний установлено, что их разрушение происходит путем зарождения трещины между слоем окалины (TGO) и поверхностью связующего слоя NiAl с последующим скалыванием TGO и внешнего керамического слоя, что коррелируется с ранее выполненными исследованиями [19]. Разрушение покрытий NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходило относительно быстро (около 50 термоциклов), при этом толщина слоя TGO не превышала 1...2 мкм, что свидетельствует о слабой адгезии этого слоя с поверхностью NiAl.

При введении добавок АЭ в состав связующего слоя термоциклическая долговечность покрытий существенно повышалась, толщина TGO в момент начала разрушения достигала 15...20 мкм.

Позитивное влияние добавок диспрозия на термоциклическую долговечность может быть обу-

словлено следующими эффектами (помимо описанных в начале статьи):

выделяющиеся внутри и по границам зерен NiAl частицы соединений диспрозия с никелем и алюминием (в том числе и наноразмерные) замедляют диффузионные процессы как в самом жаростойком связующем слое, так и системе покрытие–подложка. Об этом свидетельствует более высокое содержание алюминия в β-фазе в слое NiAlDy после 900 термоциклов испытаний (до 13,4 %) по сравнению с содержанием алюминия (до 11 %) в NiAlY после аналогичного количества термоциклов, но при этом содержание в β-фазе (толщина зоны остаточной β-фазы в слое NiAlDy) была в 2 раза больше;

в процессе термоциклических испытаний наблюдается диффузия диспрозия к границе раздела слой NiAl–слой TGO и выделение соединений диспрозия в виде оксидов преимущественно по границам зерен (рис. 12). Клиновидные и разветвленные частицы размером до 15 мкм оксидов на основе диспрозия (вероятно DyAlO<sub>3</sub> [14]), находящиеся внутри слоя TGO в процессе окисления поверхности слоя NiAl, являются «якорями», способствующими повышению адгезии слоя окалины к NiAl (рис. 13).

## Выводы

1. Легирование связующего слоя NiAl иттрием, гафнием или диспрозием позволяет в 8–15 раз повысить термоциклическую долговечность композиционных термобарьерных покрытий, получаемых электронно-лучевым испарением и конденсацией в вакууме.

2. Наиболее высокой термоциклической долговечностью обладают композиционные термобарьерные покрытия NiAlDy/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с градиентным распределением диспрозия в связующем

слое NiAl при его максимальной концентрации под слоем TGO на уровне 4...9 %.

3. Установлено, что вводимый диспрозий выделяется внутри и по границам зерен NiAl в виде частиц фаз типа  $Ni_xAl_yDy_z$  размером от 5 нм до 20 мкм, а также в слое окалина  $Al_2O_3$  на границе раздела металл–керамика предположительно в виде соединения  $DyAlO_3$ .

4. Позитивный эффект от легирования диспрозием обеспечивается за счет: уменьшения размера зерна NiAl в 4-5 раз; повышения термической стабильности связующего слоя NiAl в результате замедления диффузионных процессов на 20...25 %; повышения адгезии слоя окалины  $Al_2O_3$  на границе раздела металл–керамика из-за прорастания веретенообразных частиц на основе оксида диспрозия внутрь слоя NiAl.

*Авторы выражают искреннюю благодарность В. В. Трохимченко (ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины) и С. М. Романенко (ГП «МЦ ЭЛТ») за помощь при подготовке статьи.*

**Список литературы/References**

1. Darolia, R. (2013) Thermal barrier coatings technology: Critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International Materials Reviews*, 58(6), 315–348.
2. Levi, C.G. (2004) Emerging materials and processes for thermal barrier systems. *Solid State and Materials Sci.*, 38, 77–91.
3. Clarke, D.R., Oechsner, M., Padture, N. (2012) Thermal barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*, 37(10), 891–898.
4. Saini, A.K., Das, D., Pathak, M.K. (2012) Thermal barrier coatings — application, stability and longevity aspects. *Proceedia Engineering*, 38, 3173–3179.
5. Haynes, J.A., Lance, M.J., Pint, B.A., Wright I.G. (2001) Characterization of commercial EB-PVD TBC systems with CVD (Ni, Pt)Al bond coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 146–137, 140–146.
6. Kolomytsev, P.T. (1991) Thermal barrier coatings for nickel alloys. Moscow, Metallurgiya [in Russian].

7. Guo, H., Sun, L., Li, H., Gong, S. (2008) High temperature oxidation of hafnium modified NiAl bond coat in EB-PVD thermal barrier coating system. *Thin Solid Films*, 516, 5732–5735.
8. Naveos, S., Oberlaender, G., Cadoret, Y., Josso, P., Bacos, M.-P. (2004) Zirconium modified aluminide by vapour pack cementation process for thermal barrier applications: Formation mechanisms and properties. *Mat. Sci. Forum*, 461–464, 375–382.
9. Nesbitt, J.A., Gleeson, B., Sordelet, D., Barrett, C.A. (2003) Pt and Hf additions to NiAl bond coats and their effect on the lifetime of thermal barrier coatings. *Ibid.*, 426–432, 209–214.
10. Li, D., Guo, H., Peng, H. et al. (2013) Improved alumina scale adhesion of electron beam physical vapor deposited Dy/Hf-doped  $\beta$ -NiAl coatings. *Appl. Surface Sci.*, 283, 513–520.
11. Guo, H., Wang, S., Wang, X., Gong, S. (2010) Cyclic oxidation behaviours of EB-PVD Dy doped  $\beta$ -NiAl coatings at 1100 °C. *Int. J. of Modern Physics B*, 24(15–16), 3143–3148.
12. Li, D., Wang, L., Peng, H. et al. (2012) Cyclic oxidation behaviour of  $\beta$ -NiAlDy alloys containing varying aluminium content at 1200 °C. *Progress in Natural Sci.: Materials Int.*, 22(4), 311–317.
13. Guo, H., Wang, X., Gong, S. (2010) Effects of Dy on the microstructure and spallation failure of the alumina scales grown on NiAl. *Int. J. of Modern Physics B*, 24(15–16), 3149–3154.
14. Zhao, X., Guo, H., Gao, Y. et al. (2011) Effects of Dy on transient oxidation behaviour of EB-PVD  $\beta$ -NiAl coatings at elevated temperatures. *Chinese J. of Aeronautics*, 24, 363–368.
15. Yakovchuk, K.Yu., Mikitchik, A.V., Rudoy, Yu.E., Akhtyrsky, A.O. (2016) Diffusion barrier layer for high-temperature protective coatings. *Sovrem. Elektrometall.*, 4, 36–44 [in Russian].
16. Kositsyn, S.V., Kositsyna, I.I. (2008) Phase and structure transformations in alloys based on nickel monoaluminide. *Usp. Fiz. Met.*, 9, 195–258 [in Russian].
17. Povarova, K.B., Kazanskaya, N.K., Drozdov, A.A., Morozov, A.E. (2006) Physical-chemical principles of interaction between nickel aluminides and alloying elements. I: Formation of solid solutions based on nickel aluminides. *Metally*, 5, 58–71 [in Russian].
18. Povarova, K.B., Kazanskaya, N.K., Drozdov, A.A., Morozov, A.E. (2008) Rare-earth metals in alloys based on nickel aluminides. I: Physical-chemical principles of interaction in systems Ni–Al–REM–AE and  $Ni_xAl_y$ –REM–AE (alloying element). *Ibid.*, 1, 58–64 [in Russian].
19. Smialek, J.L. (2015) Compiled furnace cyclic lives of EB-PVD thermal barrier coatings. *Surf. & Coat. Technol.*, 276, 31–38.

**СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОНДЕНСАЦІЙНИХ ГРАДІЄНТНИХ ТЕРМОБАР’ЄРНИХ МЕТАЛОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ ЗІ СПОЛУЧНИМ ШАРОМ NiAl, ЛЕГОВАНИМ Y, Hf, Dy**

**К. Ю. Яковчук<sup>1</sup>, Ю. Е. Рудой<sup>1</sup>, А. В. Микитчик<sup>1</sup>, Е. В. Онопрієнко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Державне підприємство «Міжнародний центр електронно-променевої технології Інституту електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України».

03150, м. Київ-150, вул. Горького (Антоновича), 68. E-mail: yakovchuk@paton-icebt.kiev.ua

<sup>2</sup>ТОВ «ОПТЕК».

04070, м. Київ, вул. Ільїнська, 8. E-mail: Onoprienko@optecgroup.com

Проведено аналіз сучасних методів підвищення службових характеристик жаростійкого сплаву NiAl, що використовується в якості сполучного шару в термобар’єрних покриттях, шляхом введення в його склад активних елементів, наприклад Y, Hf, Dy. Представлені результати дослідження структури і властивостей конденсаційних термобар’єрних покриттів NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> товщиною 40...50/140...160 мкм на зразках з жароміцного сплаву ЖС-32ВІ з добавками Y, Hf, Dy в NiAl, в тому числі з градієнтним розподілом їх концентрації по товщині шару NiAl. Встановлено, що добавки активних елементів зменшують в 4–5 разів середній розмір зерен



конденсованого шару NiAl. Показано, що активні елементи в сполучному шарі виділяються як по границям, так і всередині зерен NiAl у вигляді частинок розміром від 5 нм до 20 мкм в залежності від рівня їх концентрації. Встановлено, що найбільш високою термоциклічною довговічністю при випробуваннях на повітрі по режиму 40...1150 °С мають градієнтні покриття NiAlDy/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в яких вміст диспрозію градієнтно збільшується з товщиною шару NiAl, досягаючи максимуму (4...9 %) біля межі розділу з зовнішнім керамічним шаром. Відзначено, що позитивний ефект від введення до складу NiAl Dy, у порівнянні з Y, забезпечується завдяки гальмуванню дифузії Al (приблизно в 1,2 рази), уповільненню швидкості росту шару окалини Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на межі розділу метал-кераміка і підвищенню адгезії шару окалини за рахунок вrostання веретеноподібних виділень оксидів на основі диспрозію в шар окалини. Бібліогр. 19, іл. 13.

**Ключові слова:** конденсаційні градієнтні термобар'єрні покриття; зовнішній керамічний шар на основі діоксиду цирконію; жаростійкий сполучний шар NiAl; активні елементи Y, Hf, Dy; жароміцні сплави; термоциклічна довговічність термобар'єрних покриттів

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF CONDENSED GRADIENT METAL-CERAMIC THERMAL BARRIER COATINGS WITH NiAl-BOND COAT ALLOYED WITH Y, Hf, Dy**

**K.Yu. Yakovchuk<sup>1</sup>, Yu.E. Rudoy<sup>1</sup>, A.V. Mykytchuk<sup>1</sup>, E.V. Onoprienko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>State-Run Enterprise «International Center for Electron Beam Technologies of E.O. Paton Electric Welding, NASU». 68 Gorky (Antonovich) Str. 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: yakovchuk@paton-icebt.kiev.ua

<sup>2</sup>«ОПТЕС» Group.

8 Illinskaya Str., 04070, Kyiv, Ukraine. E-mail: onoprienko@optecgroup.com

The analysis of modern methods for improving the service characteristics of NiAl heat-resistant alloy, used as a bond coat in thermal barrier coatings (TBC), was carried out by introducing active elements (AE), for example Y, Hf, Dy, into its composition. The article contains results of investigation of structure and properties of NiAl/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> condensed TBC of 40...50/140...160 μm thickness on ZhS-32VI super alloy samples with Y, Hf, Dy additives in NiAl, including gradient distribution of their concentration across the thickness of NiAl layer. It was found that the additions of active elements reduce the average grain size of the condensed NiAl layer by 4–5 times. It was shown that AEs in the bond layer are precipitated both along the boundaries and also inside the NiAl grains in the form of particles ranging in size from 5 nm to 20 μm, depending on the level of their concentration. It has been established that graded NiAlDy/ZrO<sub>2</sub>-8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, in which the dysprosium content gradiently rises with NiAl layer thickness, reaching a maximum (4...9 %) at the interface with outer ceramic layer, possess the highest thermal cyclic life during tests in air at the 40...1150 °C temperature mode. It is noted that the positive effect of Dy, as compared to, Y introduction into the NiAl composition, is provided due to the inhibition of Al diffusion (about 1, 2 times), delaying the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale growth rate at the metal-ceramic interface and the increase of adhesion of the scale layer by the growing-in of spindle-shaped precipitates of oxides on dysprosium base into the scale layer. 19 Ref., 13 Fig.

**Key words:** condensed gradient thermal barrier coatings; outer ceramic layer on zirconium dioxide base; heat-resistant NiAl bond coat; active elements Y, Hf, Dy; super alloys; thermal cyclic life of TBC

Поступила 28.07.2017



**МЕТАЛ ОБЛАДНАННЯ ІНСТРУМЕНТ**

**VIII спеціалізована виставка**

**«Метал. Обладнання. Інструмент 2018»**

25–27 квітня 2018 р.

Палац спорту «Україна», вул. Мельника, 18, м. Львів

Виставка «Метал. Обладнання. Інструмент-2018» —

це місце зустрічі провідних фахівців у галузі машинобудування і русло потужного інформаційного потоку.

**Тематичні розділи виставки**

- обладнання для обробки металу; • металорізальні верстати та оснастка; • лазерне, плазмове обладнання і технології;
- обладнання для розкрою листа і прокату; • металорізальні інструменти; • зварювальне обладнання;
- ковальське обладнання та ін.

Детальна інформація про проект та архів заходів на сайті: <http://met.expolviv.ua>