



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 33/208 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2021137000, 13.12.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.12.2021

Дата регистрации:
15.07.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.12.2021

(45) Опубликовано: 15.07.2022 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

634055, г. Томск, пр-кт Академический, 2/3,
Институт сильноточной электроники СО РАН,
зам. директора по НР ИСЭ СО РАН
Батракову А.В.

(72) Автор(ы):

Денисов Владимир Викторович (RU),
Денисова Юлия Александровна (RU),
Варданян Эдуард Леонидович (RU),
Леонов Андрей Андреевич (RU),
Назаров Алмаз Юнирович (RU),
Шмаков Александр Николаевич (RU),
Яковлев Владислав Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт сильноточной
электроники Сибирского отделения
Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ГОСТ 9.312-89. Единая система
защиты от коррозии и старения. Покрытия
защитные. Методы определения
жаростойкости. Москва, ИПК Издательство
стандартов, 2005. ГОСТ 6130-71. Металлы.
Методы определения жаростойкости. Москва,
Издательство стандартов, 1990. SU 1545145
A1, 23.02.1990. SU 796738 A1, 15.01.1981. JP
2231547 A, 13.09.1990.

(54) Способ определения жаростойкости функциональных покрытий на инструментальных и конструкционных материалах с использованием синхротронного излучения

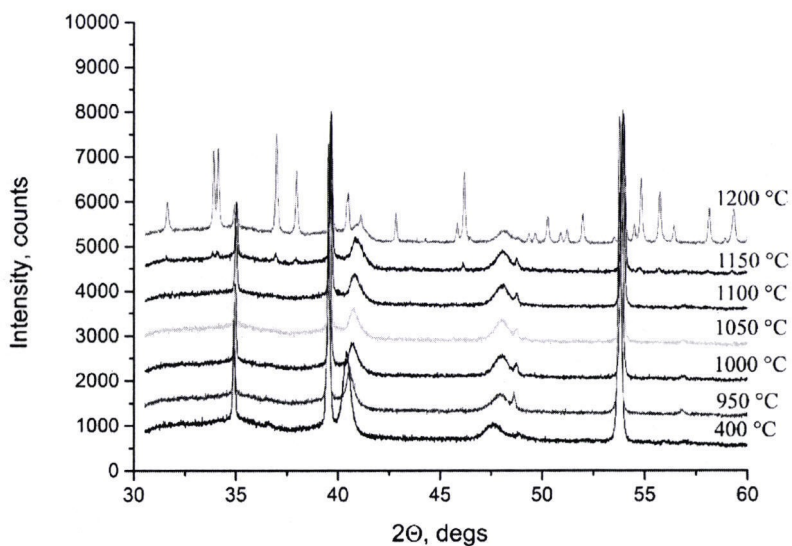
(57) Реферат:

Изобретение относится к области использования синхротронного излучения для анализа состава, параметров и характеристик материалов и может быть использовано для определения жаростойкости функциональных покрытий, нанесенных на поверхность изделий из инструментальных и конструкционных материалов, применяемых в авиакосмической, атомной, машиностроительной и других отраслях. Способ определения жаростойкости функциональных покрытий на инструментальных и конструкционных материалах с использованием

синхротронного излучения включает установку образца с функциональным покрытием на нагреваемый подложкодержатель в воздушной атмосфере, облучение поверхности образца с жаростойким покрытием пучком синхротронного излучения для получения и записи дифрактограмм, характеризующих фазовый состав покрытия в процессе нагрева до достижения температуры, изменяющей фазовый состав покрытия. Процесс нагрева осуществляют поэтапно, проводя последовательно нагрев, температурную выдержку и охлаждение образца,

нагрев проводят до выбранной испытательной температуры в диапазоне 400-1500°C, в каждом последующем этапе увеличивают температуру дискретно с шагом изменения температуры, соответствующим требуемой точности, со скоростью роста температуры поверхности образца в диапазоне значений 20-1500°C/с, при этом кривая изменения температуры образца соответствует реальной температурной кривой изделия для реального режима эксплуатации. Техническим результатом изобретения является

повышение точности определения предельной рабочей температуры покрытий на конструкционных и инструментальных материалах при окислении в кислороде воздуха путем имитации реальных условий циклического или статического высокотемпературного нагрева и использования высокоскоростной диагностики изменений фазового состава покрытий в процессе нагрева с использованием синхротронного излучения и снижение временных затрат на испытания. 3 ил.



Фиг. 3

RU 2776247 C1

RU 2776247 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01N 33/208 (2022.05)

(21)(22) Application: **2021137000**, 13.12.2021

(24) Effective date for property rights:
13.12.2021

Registration date:
15.07.2022

Priority:

(22) Date of filing: 13.12.2021

(45) Date of publication: 15.07.2022 Bull. № 20

Mail address:

634055, g. Tomsk, pr-kt Akademicheskij, 2/3,
Institut silnotochnoj elektroniki SO RAN, zam.
direktora po NR ISE SO RAN Batrakovu A.V.

(72) Inventor(s):

**Denisov Vladimir Viktorovich (RU),
Denisova Yuliya Aleksandrovna (RU),
Vardanyan Eduard Leonidovich (RU),
Leonov Andrej Andreevich (RU),
Nazarov Almaz Yunirovich (RU),
Shmakov Aleksandr Nikolaevich (RU),
Yakovlev Vladislav Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
uchrezhdenie nauki Institut silnotochnoj
elektroniki Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj
akademii nauk (ISE SO RAN) (RU)**

(54) **METHOD FOR DETERMINATION OF HEAT RESISTANCE OF FUNCTIONAL COATINGS ON TOOL AND STRUCTURAL MATERIALS, USING SYNCHROTRON RADIATION**

(57) Abstract:

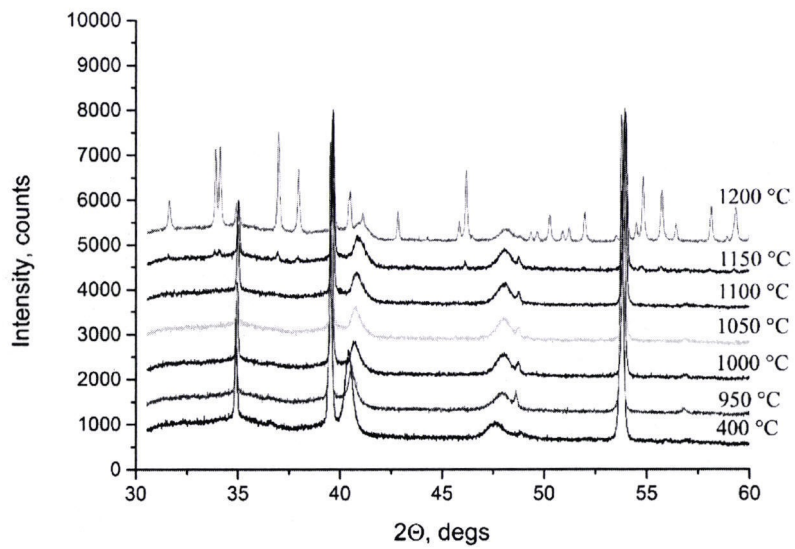
FIELD: diagnostics.

SUBSTANCE: invention relates to the field of use of synchrotron radiation for the analysis of a composition, parameters, and characteristics of materials; it can be used for the determination of heat resistance of functional coatings applied to the surface of products of tool and structural materials, used in aerospace, nuclear, mechanical engineering and other industries. A method for the determination of heat resistance of functional coatings on tool and structural materials, using synchrotron radiation, includes the installation of a sample with functional coating on a heated substrate holder in an air atmosphere, radiation of the sample surface with heat-resistant coating with a beam of synchrotron radiation to obtain and record diffractograms characterizing a phase composition of coating during heating to a temperature changing the phase composition of coating. The heating process is carried out in stages, sequentially conducting heating,

temperature exposure, and cooling of the sample, heating is carried out to a selected test temperature in the range of 400-1500°C, at each subsequent stage, the temperature is discretely increased with a temperature change step corresponding to the required accuracy, with a growth speed of the sample surface temperature in the range of 20-1500°C/s, while the curve of the sample temperature change corresponds to the actual product temperature curve for the actual operational mode.

EFFECT: increase in the accuracy of determination of the limit operational temperature of coatings on structural and tool materials in air oxidation in oxygen by simulation of real conditions of cyclic or static high-temperature heating and use of high-speed diagnostics of changes of a phase composition of coatings during heating, using synchrotron radiation, and reduction in time costs for tests.

1 cl, 3 dwg



Фиг. 3

RU 2776247 C1

RU 2776247 C1

Изобретение относится к области использования синхротронного излучения для анализа состава, параметров и характеристик материалов и может быть использовано для определения жаростойкости функциональных покрытий, нанесенных на поверхность изделий из инструментальных и конструкционных материалов, применяемых в авиакосмической, атомной, машиностроительной и других отраслях.

Известно, что поверхность изделий из конструкционных и инструментальных материалов в процессах резания, трения, нагрева под воздействием пламени в атмосфере кислорода воздуха испытывает окисление и в последующем быстро разрушается. Применение жаростойких и коррозионностойких покрытий на основе нитридов, оксидов и других соединений позволяет значительно снизить скорость износа поверхности. Актуальным становится повышение жаростойкости защитных покрытий на изделиях, работающих в разных условиях, по различным алгоритмам и, соответственно, испытывающих различные тепловые нагрузки. Поэтому качественное и точное определение жаростойкости покрытий, а именно, максимальной температуры, при которой наступает недопустимое изменение фазового состава и деградация свойств покрытия, является одной из ключевых задач, так как позволяет произвести выбор типа покрытия, оптимального по составу, свойствам, стоимости и способу его нанесения.

Известен способ испытания на жаростойкость защитных покрытий по ГОСТ 9.312-89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия защитные. Методы определения жаростойкости» [1], подразумевающий последующие металлографические исследования образцов. Способ включает в себя нагрев в печи в требуемой атмосфере образцов с покрытиями до нужной температуры в течение времени, которое зависит от предполагаемого срока службы изделия. Для определения жаростойкости защитного покрытия по изменению содержания в нем основных компонентов периодический отбор образцов должен производиться через 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000, 10000 ч (экспериментальные точки). Количество экспериментальных точек должно быть не менее пяти.

Недостатком способа является необходимость применения сложной системы подачи и нагрева газа для поддержания требуемых условий испытания, а также невозможность имитации условий высокотемпературного окисления целого ряда изделий.

Известен более общий способ испытания на жаростойкость металлов по ГОСТ 6130-71 «Металлы. Методы определения жаростойкости» [2], который включает измерение массы образцов до и после высокотемпературного нагрева и выдержки в воздушной атмосфере. Весовой метод по уменьшению массы образца заключается в определении толщины слоя металла, подвергшегося коррозии в процессе испытания, по разности масс образца до и после испытания и удаления продуктов коррозии с его поверхности. Жаростойкость определяют за время испытания, позволяющее установить закономерности процесса коррозии. Путем последующей экстраполяции определяют глубину коррозии за заданный период времени.

Общим недостатком двух этих способов является невозможность быстрого нагрева образца для имитации быстрых изменений температуры поверхности изделия, характерных, например, для кромки режущего инструмента.

Известен способ испытания на жаростойкость по ISO 21608-2012 Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials. Коррозия металлов и сплавов. Метод испытания металлических материалов на изотермическое окисление в условиях высокотемпературной коррозии [3]. Способ реализуется следующим образом. Несколько образцов выдерживают различное время, необходимое для определения кинетики их

окисления, при этом рекомендуется дублировать образцы для каждого временного этапа и использовать минимум 4 измерения. Образцы нагреваются при помощи обдува потоком газа нужного состава и температуры.

5 Недостатками способа являются невозможность быстрого нагрева образца и достаточно трудоемкий контроль температуры образца во время испытаний

Известен способ высокотемпературных испытаний образцов на коррозионную стойкость с имитацией атмосферы камеры сгорания (burner rig test) [4]. Способ заключается в нагреве образца пламенем специальной горелки с одной стороны с охлаждением сжатым воздухом с другой стороны, причем нагрев и охлаждение
10 осуществляются поочередно. Состав газа для горелки и температурный режим подбираются исходя из условий, которые необходимо промоделировать. Жаростойкость определяется по разности масс образца до и после испытания, а также по результатам металлографического анализа структуры покрытия.

Недостатком способа является достаточно узкая специализация. Испытания по
15 данному способу позволяют имитировать условия работы изделий с теплобарьерными и жаростойкими покрытиями, главным образом, применяемыми в аэрокосмической промышленности.

Наиболее близким аналогом к предлагаемому изобретению по совокупности существенных признаков, взятый нами за прототип, в котором решаются указанные
20 недостатки, является способ определения жаростойкости материала [5], включающий размещение образцов материала на нагреваемый подложкодержатель в воздушной или контролируемой по составу газовой смеси, облучение покрытия пучком синхротронного излучения, рентгенофазовый анализ (РФА) поверхности образца во время нагрева с частотой получения рентгенограмм - одна в несколько секунд с записью
25 результатов анализа на жесткий диск, начиная с записи дифрактограммы исходной поверхности материала при комнатной температуре, плавный нагрев подложкодержателя с образцом до требуемой температуры в диапазоне $(400 \div 1500)^\circ\text{C}$ со скоростью $(5-20)^\circ\text{C}/\text{мин}$ постоянным током, при этом величина температуры плавно
30 возрастает и контролируется встроенной в подложкодержатель термопарой, и определение максимальной температуры, при которой фазовый состав покрытия заметно не изменяется.

Недостатком способа является несоответствие скорости изменения температуры нагрева образца с покрытием температурным кривым поверхности изделия в реальных
35 режимах эксплуатации. Скорость нарастания температуры поверхности режущего инструмента в реальном процессе резания составляет от нескольких сотен до тысяч градусов в секунду, а именно, на несколько порядков выше, чем используемая в прототипе. Из-за плавного изменения температуры подложки определение жаростойкости материала производится длительное время и может достигать нескольких часов, что также не соответствует реальным условиям работы большинства изделий.
40 В результате такого несоответствия ошибка в определении максимальной рабочей температуры, характеризующей жаростойкость покрытия, может составлять десятки и сотни градусов как в большую, так и меньшую сторону относительно реальной.

Техническим результатом заявляемого изобретения является повышение точности определения предельной максимальной рабочей температуры, при которой покрытие
45 на поверхности конструкционных и инструментальных материалов в условиях окисления в кислороде воздуха сохраняет свой фазовый состав и свойства, за счет воспроизведения температурной кривой при нагреве образца с покрытием, характерной для реальных режимов работы изделия, а также снижение материальных и временных затрат на

испытания за счет использования высокоскоростной диагностики изменений фазового состава покрытий в процессе нагрева.

Указанный технический результат достигается следующим образом.

Образец с функциональным покрытием устанавливается на нагреваемый
5 подложкодержатель в воздушной атмосфере, покрытие облучается пучком синхротронного излучения, дифрактограмма исходной поверхности образца с покрытием при комнатной температуре записывается на жесткий диск. Осуществляется поэтапный последовательный нагрев, температурная выдержка и охлаждение образца. Нагрев производят до выбранной испытательной температуры в диапазоне (400÷1500)
10 °С, при этом поэтапное увеличение значения испытательной температуры производится дискретно с шагом изменения температуры, соответствующим требуемой точности. Увеличение температуры производится до температуры, соответствующей изменению фазового состава покрытия, при этом кривая изменения температуры образца с покрытием соответствует реальной температурной кривой изделия для реального
15 режима эксплуатации. Каждый этап нагрева осуществляется при скорости роста температуры рабочей поверхности образца в диапазоне (20-1500)°С/с.

В отличие от прототипа достижение максимального значения температуры, при которой покрытие еще не деградирует, производится не плавным изменением температуры со скоростью (5-25)°С/мин, а дискретно быстрым изменением величины
20 температуры до значения, характерного для установившегося режима нагрева образца с шагом, соответствующим требуемой точности определения максимальной рабочей температуры.

Испытания на жаростойкость ниже температуры 400°С не целесообразны по причине, что подавляющее большинство упрочняющих покрытий имеют предельные рабочие
25 температуры окисления выше этого значения, а покрытия с предельной температурой окисления более 1500°С/с для работы в традиционных приложениях не представлены в литературе. Повышение же предельной температуры испытаний приведет к быстрому выходу из строя подложкодержателя.

Заявляемый способ определения жаростойкости был реализован с использованием
30 устройства для реализации способа определения жаростойкости функциональных покрытий на инструментальных и конструкционных материалах с использованием синхротронного излучения.

Схема установки представлена на фиг. 1, фотография установки на фиг. 2.

Перед началом эксперимента проводился выбор величины питающего тока от блока
35 питания накального тока (до 500 А) на платиновый подложкодержатель для обеспечения температур образца с покрытием 400, 950, 1000, 1050, 1150 и 1200°С при времени достижения требуемой температуры до 1 секунды. Образец 1 из твердого сплава с напыленным на его поверхность испытуемым жаростойким покрытием системы TiBCrN для режущего инструмента устанавливался на нагреваемый подложкодержатель 2 из
40 платины с сопротивлением около 16 мОм и индуктивностью около 10 мкГн в воздушной атмосфере, характерной для реальных условий эксплуатации изделия. На поверхность образца с покрытием 1 направлялся пучок синхротронного излучения 3 на канале №6 источника синхротронного излучения ВЭПП-3 (г. Новосибирск). Дифрагированный пучок синхротронного излучения 4 поступал в детектор 5. Сигнал с детектора поступал
45 на персональный компьютер 6, обрабатывался программным обеспечением с записью на жесткий диск полученной дифрактограммы поверхности образца с покрытием, характеризующим фазовый состав покрытия. Первой записывалась дифрактограмма поверхности образца при комнатной температуре для определения исходного фазового

состава покрытия. После записи исходной дифрактограммы примерно за 1 секунду образец с покрытием 1 нагревался током около 115 А до температуры 400°С, которая контролировалась пирометром 7 через оптоволоконный кабель 8, записывалась дифрактограмма, образец остывал. Затем мощность, обеспечиваемая источником питания 9 и выделяемая в подложкодержателе увеличивалась для достижения следующих температур образца 950, 1000, 1050, 1150 и 1200°С (шаг - 50°С) с записью дифрактограммы поверхности образца. Рентгенограммы, полученные при рентгенофазовом анализе (РФА) поверхности образца ВК-8 с покрытием TiBCrN с использованием синхротронного излучения на канале №6 источника ВЭПП-3 (г. Новосибирск) приведены на Фиг. 3. Точность определения предельной рабочей температуры, при которой еще сохраняется фазовый состав и жаростойкость определялась с точностью 50°С. Результаты, представленные на фиг. 3, показывают, что значение максимальной температуры, при которой не произошло значительного изменения параметров рентгенограммы (фазового состава) покрытия на образце, составляет 1150°С. При данном значении температуры покрытие сохраняет жаростойкость. Данное значение температуры характеризует устанавливаемую жаростойкость покрытия.

Приведенные экспериментальные данные подтверждают технический результат, достигаемый в предлагаемом способе.

Источники информации, принятые во внимание

1. ГОСТ 9.312-89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия защитные. Методы определения жаростойкости».
2. ГОСТ 6130-71 «Металлы. Методы определения жаростойкости».
3. ISO 21608-2012 Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials.
4. Bakan E. et al., An investigation on burner rig testing of environmental barrier coatings for aerospace applications //Journal of the European Ceramic Society. - 2020. - Т. 40. - №. 15. - С. 6236-6240., [Raffaitin A. et al., Advanced burner-rig test for oxidation-corrosion resistance evaluation of MCrAlY/superalloys systems //Surface and Coatings Technology. -2006. - Т. 201. - №. 7. - С. 3829-3835.], [Vaßen R. et al., Performance of YSZ and Gd2Zr2O7/YSZ double layer thermal barrier coatings in burner rig tests //Journal of the European Ceramic Society. - 2020. - Т. 40. - № 2. - С. 480-490.].
5. Z. S. Vinokurov, A. N. Shmakov, and V. A. Sadykov In Situ Investigation of Structural Changes in Perovskite Like Oxides Based on Lanthanum Ferrite in Media with Different Partial Pressures of Oxygen // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2013, Vol.77, №. 2, pp. 138-141; V. G. Shevchenko et al., Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2018, Vol. 54, №. 1, pp. 58-63.

(57) Формула изобретения

Способ определения жаростойкости функциональных покрытий на инструментальных и конструкционных материалах с использованием синхротронного излучения, включающий установку образца с функциональным покрытием на нагреваемый подложкодержатель в воздушной атмосфере, облучение поверхности образца с жаростойким покрытием пучком синхротронного излучения для получения и записи дифрактограмм, характеризующих фазовый состав покрытия в процессе нагрева до достижения температуры, изменяющей фазовый состав покрытия, отличающийся тем, что процесс нагрева осуществляют поэтапно, проводя последовательно нагрев, температурную выдержку и охлаждение образца, нагрев проводят до выбранной

испытательной температуры в диапазоне 400-1500°C, в каждом последующем этапе увеличивают температуру дискретно с шагом изменения температуры, соответствующим требуемой точности, со скоростью роста температуры поверхности образца в диапазоне значений 20-1500°C/с, при этом кривая изменения температуры образца соответствует
5 реальной температурной кривой изделия для реального режима эксплуатации.

10

15

20

25

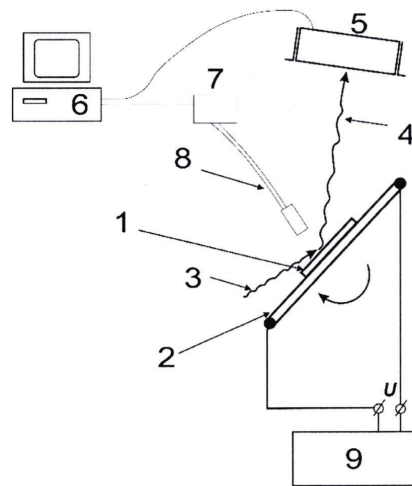
30

35

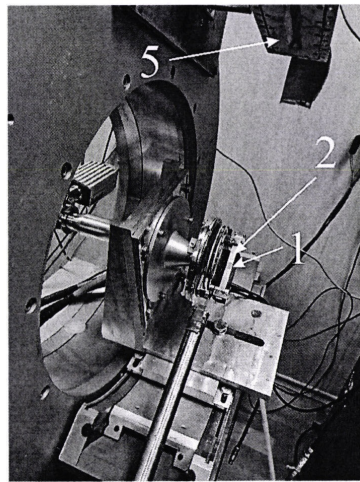
40

45

1

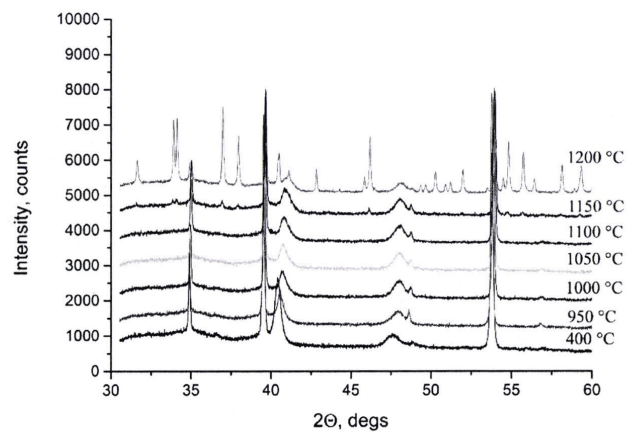


Фиг. 1



Фиг. 2.

2



Фиг. 3