



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **44 780** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **C 23C 14/08 A, C 23C 14/28 B,**
C 23C 4/10 B, C 23C 4/12 B

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 97126030, 12.12.1997
(24) Дата начала действия патента: 15.03.2002
(30) Приоритет: 12.12.1996 US 08/764,419
(46) Дата публикации: 15.03.2002

(72) Изобретатель:
МЕЛОНИ Майкл Дж., US
(73) Патентовладелец:
Юнайтед Текнолоджиз Корпорейшн, US

(54) МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ДЕТАЛЬ (ВАРИАНТЫ), СПОСОБ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ (ВАРИАНТЫ) И МАТЕРИАЛ
ДЛЯ ТЕРМОБАРЬЕРНОГО ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ДЕТАЛИ

(57) Реферат:

Определено новое семейство керамических материалов для применения в качестве термоизоляционных или термобарьерных покрытий для металлических основ. Керамические материалы имеют пирохлорную структуру и состав $A_2B_2O_7$, где А и В – разные ионы, а О – кислород. А может иметь положительный заряд 3^+ или 2^+ , а В может иметь положительный заряд 4^+ или 5^+ . Эти материалы характеризуются тем, что имеют значительно большую химическую устойчивость, термостойкость и

теплоизоляционные свойства в сравнении с термобарьерной керамикой, которая используется в настоящее время. В качестве примера пирохлорного материала представлен цирконат лантана.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 3, 15.03.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A 4 4 7 8 0 C 2

U A 4 4 7 8 0 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **44 780** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 23C 14/08 A, C 23C 14/28**
B, C 23C 4/10 B, C 23C 4/12 B

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 97126030, 12.12.1997
(24) Effective date for property rights: 15.03.2002
(30) Priority: 12.12.1996 US 08/764,419
(46) Publication date: 15.03.2002

(72) Inventor:
MELONI Michael J., US
(73) Proprietor:
United Technologies Corporation, US

(54) **METALLIC DETAIL (VERSIONS) METHOD FOR ITS PRODUCTION (VERSIONS) AND MATERIAL FOR THERMAL BARRIER COVERING OF THE METAL DETAIL**

(57) Abstract:

A new family of ceramic materials is identified having particular utility as thermal insulating or thermal barrier coatings on metallic substrates. The ceramic materials have a pyrochlore structure and are typified by the composition $A_2B_2O_7$ where A and B are various ions and O is oxygen. A may have a positive charge of 3^+ or 2^+ and B may have a positive charge of 4^+ or 5^+ . These materials are

characterized by having chemical stability, thermal stability and thermal insulating properties superior to those of currently used thermal barrier ceramics. An example pyrochlore material is lanthanum zirconate.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2002, N 3, 15.03.2002. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A 4 4 7 8 0 C 2

U A 4 4 7 8 0 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **44 780** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **C 23C 14/08 A, C 23C 14/28 B,**
C 23C 4/10 B, C 23C 4/12 B

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
97126030, 12.12.1997

(24) Дата набуття чинності: 15.03.2002

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 12.12.1996 US 08/764,419

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.03.2002

(72) Винахідник(и):
МЕЛОНІ Майкл Дж., US

(73) Власник(и):
Юнайтед Текнолоджиз Корпорейшн, US

(54) МЕТАЛЕВА ДЕТАЛЬ (ВАРІАНТИ), СПОСІБ ЇЇ ВИГОТОВЛЕННЯ (ВАРІАНТИ) ТА МАТЕРІАЛ ДЛЯ ТЕРМОБАР'ЄРНОГО ПОКРИТТЯ МЕТАЛЕВОЇ ДЕТАЛІ

(57) Реферат:

Визначено нове сімейство керамічних матеріалів для застосування як термоізоляційних або термобар'єрних покриттів для металевих основ. Керамічні матеріали мають пірохлорну структуру та склад $A_2B_2O_7$, де А та В - різноманітні іони, а О - кисень. А може мати позитивний заряд 3^+

або 2^+ , а В може мати позитивний заряд 4^+ або 5^+ . Ці матеріали характеризуються тим, що мають значно більшу хімічну стійкість, термостійкість та теплоізоляційні властивості в порівнянні з термобар'єрною керамікою, що зараз використовується. Як приклад пірохлорного матеріалу представлений цирконат лантану.

U A 4 4 7 8 0 C 2

U A 4 4 7 8 0 C 2

Опис винаходу

Цей винахід відноситься до класу керамічних матеріалів для термобар'єрних покриттів, до термобар'єрних покриттів, виготовлених з таких матеріалів, і до металевих деталей, що мають такі термобар'єрні покриття. Термобар'єрні покриття знаходять особливе застосування в газотурбінних двигунах. Керамічні матеріали належать до сімейства керамік, що мають пірохлорну структуру.

Газотурбінні двигуни являють собою високорозвинені механізми для перетворення хімічної потенційної енергії в формі палива в теплову енергію, а після цього в механічну енергію, що використовується для приведення в рух літаків, генерування електричної енергії, нагнітання рідин та ін. В цьому випадку найбільш доступним засобом підвищення ефективності газотурбінних двигунів виявляється застосування високих робочих температур. Однак, зараз металеві матеріали, що використовуються в газотурбінних двигунах, максимально наближаються до своїх верхніх меж теплостійкості. В самій гарячій частині сучасних газотурбінних двигунів металеві матеріали зазнають вплив температури газу, що перевищує їхню точку плавлення. Вони витримують завдяки повітряному охолодженню. Але надмірне повітряне охолодження знижує ефективність двигуна.

Таким чином, велика увага приділялася розробці термобар'єрних покриттів для використання в обладнанні літаків з газотурбінними двигунами, що охолоджуються. Використання термобар'єрного покриття дозволяє значно знизити об'єм необхідного повітря для охолодження.

Основу таких покриттів незмінно складає кераміка; пропонувалися муліт, оксид алюмінію та ін., однак, зараз саме діоксиду цирконію віддається перевага. Діоксид цирконію повинен модифікуватися стабілізатором для збереження своєї кубічної кристалічної структури при підвищенні температури, при цьому до стабілізаторів звичайно відносяться оксид ітрію, оксид кальцію, оксид церію та оксид магнію.

Взагалі, металеві матеріали мають коефіцієнти теплового розширення, що перевищують коефіцієнти теплового розширення керамічних матеріалів. Отже, однією з проблем, якої слідє приділяти увагу при розробці вданих термобар'єрних покриттів, є приведення в відповідність коефіцієнта теплового розширення керамічного матеріалу з коефіцієнтом теплового розширення металевої основи, так щоб після нагрівання, коли основа пошириться, керамічне покриття не потріскалося. Діоксид цирконію має високий коефіцієнт теплового розширення, що є основною причиною вибору діоксиду цирконію в якості термобар'єрного покриття для металевої основи.

Термобар'єрні покриття наносилися декількома способами, в тому числі терморозпилюванням (плазма, факел, високошвидкісний окислювальний факел (HVOF)), розпилюванням і конденсацією з отриманої за допомогою електронного променя паровий фази (EBPVD). З усіх цих способів зараз перевага віддається конденсації з отриманої за допомогою електронного променя паровий фази, бо цей спосіб створює унікальну структуру покриття. Керамічні матеріали, отримані конденсацією з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, нанесені в відповідності з певними параметрами, мають колончасту зернисту мікроструктуру, яка складається з маленьких колонок, відділених просвітами, що проникають в покриття. Ці просвіти дозволяють металевій основі значно поширюватися, не призводячи при цьому до розтріскування та/або розколювання покриття (дивись патент США № 4 321 311). В відповідності з патентом США № 5 073 433 схожа структура (що містить тріщини дільниць), хоча і на більшому масштабі, може бути отримана способом плазмового розпилювання.

Зараз незважаючи на успішні результати застосування покриттів на основі діоксиду цирконію, отриманих конденсацією з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, існує постійна потреба в вдосконаленні покриттів, що володіють спроможністю до високої теплоізоляції, особливо покращенню ізоляційною спроможністю при нормалізації в відповідності з щільністю покриття. Вага завжди є критичним фактором при проектуванні газотурбінних двигунів, особливо в деталях, що обертаються. Керамічні термобар'єрні покриття не є матеріалами, що витримують навантаження; отже, вони збільшують вагу, не збільшуючи при цьому міцність. Існує потреба в розробці керамічного термобар'єрного матеріалу, який незначно збільшує вагу, але при цьому має максимальну теплоізоляційну спроможність. Крім того, очевидно є необхідність у збільшенні терміну служби, стабільності, економічності та ін.

Незважаючи на те, що таке покриття було розроблено для застосування в газотурбінних двигунах, цей винахід певно може знайти застосування в інших галузях, в яких використовуються високі температури, наприклад, в печах.

На фіг. 1a показано кристалічну структуру цирконату лантану, пірохлорна структура.

На фіг. 1b показано кристалічну структуру діоксиду цирконію, флюоритна структура.

На фіг. 2 показано взаємозв'язок між іонними розмірами складових А та В, які необхідні для формування пірохлорної структури.

На фіг. 3a показано керамічне покриття, нанесене безпосередньо на металеву основу.

На фіг. 3b показано керамічне покриття, нанесене на металеву основу з проміжним зв'язувальним шаром.

На фіг. 3c показано збільшене зображення взаємозв'язку проміжного зв'язувального шару і керамічного шару на фіг. 3b.

На фіг. 4 показано фазову діаграму $ZrO_2 - La_2O_3$.

На фіг. 5 показано коефіцієнт теплопровідності деяких керамічних матеріалів.

На фіг. 6 показано коефіцієнт теплового розширення для деяких керамічних матеріалів.

На фіг. 7 показано діаграму дифракції, яка отримана в результаті рентгенівського опромінування поверхні переважного варіанту покриття.

Суттєвість цього винаходу витікає з того відкриття, що клас керамічних матеріалів знаходить значне корисне застосування в якості термобар'єрних покриттів для металевих основ. Ці матеріали мають пірохлорну кристалічну структуру.

Термін "пірохлор" використовується для позначення руди танталу, знайденої в Канаді. Термін в більш загальних рисах описує керамічну структуру сполуки $A_2B_2O_7$, де А може мати валентність 3^+ або 2^+ , В - може мати валентність 4^+ або 5^+ , та в якій сума валентностей А та В дорівнює 7. Кисень може бути частково заміщений сіркою або фтором. Типовими пірохлорами, що, на наш погляд, можуть застосовуватися в якості термобар'єрних покриттів, можуть бути такі, в яких А вибрано з групи, що складається з лантану, гадолінію та ітрію, а також суміші цих елементів, а В вибрано з групи, що складається з цирконію, гафнію, титану та суміші цих елементів. Існує багато інших пірохлорів, що можуть використовуватися в якості термобар'єрних покриттів. Повний опис пірохлорів представлений в "Oxide Pyrochlores - A Review", М. А. Subramanian et al., Progress in Solid State Chemistry, vol. 15, pp. 55 - 143, 1983, включений в цей опис шляхом посилання.

Ми виявили, що при підбраній щільності основні пірохлори, які ми досліджували, мають термоізоляційні властивості, що перевищують властивості термобар'єрних матеріалів на основі діоксиду цирконію, які отримали широке застосування. Крім того, багато з пірохлорних матеріалів мають співвідношення фаз, при яких структура пірохлору є фазостабільною аж до точки плавлення. Отже, введення стабілізуючих додатків не є потрібним. Більшість пірохлорів, які ми досліджували, мають точки плавлення більш ніж 1650°C та в більшості випадків - точки плавлення, що перевищують 2200°C . Крім того, ці матеріали мають адгезію до оксиду алюмінію. Все це властивості, які повинні мати термобар'єрні покриття.

Матеріали покриття і покриття, що є об'єктом даного винаходу, можуть знайти застосування для захисту основи з жароміцного сплаву від надлишкових температур. Жароміцні сплави - це метали, як правило, основані на залізі, нікелі або кобальті та такі, що містять хром, алюміній, як правило, титан та тугоплавкі метали, їхньою корисною властивістю є точка плавлення, що перевищує 650°C . Інші металеві основи, включаючи сталі, сплави міді і сплави титану, також можуть бути захищені. Таблиця 1 описує приклади матеріалів для металевої основи.

	Cr	Co	W	Cb	Ti	Al	B	Hf	C	Ni	Ta	Mo	Zr	Re
PWA1422	9	10	12	1	2	5	0,015	1,6	0,14	Реш.	-	-	-	-
PWA1426	6,4	12,6	6,4	-	-	5,9	0,012	1,5	-	Реш.	3,0	1,7	0,08	0,3
PWA1480	10	5	4	-	1,5	5	-	-	-	Реш.	12	-	-	-
IN 792	12	9	3,8	-	4,1	3,5	0,015	0,5	0,12	Реш.	3,9	1,9	0,12	-

Як і в інших керамічних термобар'єрних покриттях адгезія пірохлорної кераміки до основи з металевого сплаву є вирішальним фактором.

Як відомо з рівня техніки для термобар'єрних покриттів на основі діоксиду цирконію металеве зв'язувальне покриття (інколи ще описується як покриття-оверлей), таке як MCrAlY , є кращим зв'язувальним покриттям для оксидних керамічних покриттів. Відомо також, що алюмінідні покриття також ефективні в якості зв'язувальних покриттів, хоча їхній термін служби в більшості випадків менш тривалий в порівнянні зі зв'язувальними покриттями з MCrAlY . Загальною рисою покриттів-оверлей та алюмінідних покриттів є те, що всі вони утворюють плівку зчеплення або окалину з оксиду алюмінію.

Процентне співвідношення елементів в покриттях з MCrAlY - 10 - 25% Cr, 5 - 15% Al, 0,1 - 1,0 Y, решта вибирається з Fe, Ni та Co, а також з сумішей Ni та Co. Також можна ввести додатки аж до 5% кожного з: Hf, Ta або Re, до 1% Si та до 3% кожного з: Os, Pt, Pd або Rh. Таблиця 2 описує типові сполуки MCrAlY , що можуть бути нанесені шляхом терморозпилювання, конденсацією з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя та способом електроосадження.

	Ni	Co	Cr	Al	Y	Hf	Si
NiCrAlY	Реш.	-	19,5	12,5	0,45	-	-
CoCrAlY	-	Реш.	18	11	0,45	-	-
NiCoCrAlY	Реш.	23	18	12,5	0,3	-	-
NiCoCrAlY	Реш.	22	17	12,5	0,6	0,25	0,4

Альтернативним зв'язувальним покриттям є дифузійний алюмінід, утворений шляхом дифундування алюмінію в поверхню металевої основи. Дифузійні алюмініди добре відомі та можуть застосовуватися з використанням суміші (що називається "блок"), що містить джерело алюмінію, таке як сплав або сполуки алюмінію, активатор (як правило, сполуки галогеніду, такі як NaF) та інертний матеріал, такий як оксид алюмінію. Деталь або частина, на яку необхідно нанести покриття, занурюють в блок і нагрівають до температури $815,6 - 1093,3^\circ\text{C}$, при цьому газ-носіє, такий як водень, пропускається через блок. Відомі також процеси, при яких деталь або частину не занурюють в блок. Відомі способи введення в алюмінідні покриття таких благородних металів, як Pt, Rh, Pd і Os. Опис способів нанесення алюмінідних покриттів представлений в патенті США № 5 514 482.

Можливими є також комбінації алюмінідних покриттів і покриттів-оверлей. Опис системи, що має внутрішнє покриття-оверлей з $M\text{CrAlY}$ і зовнішнє алюмінідне покриття, представлено в патенті США № 4 897 315. Опис зворотної комбінації, тобто внутрішнє алюмінідне покриття і зовнішнє покриття-оверлей, представлено в патенті США № 4 005 989.

Загальною рисою цих зв'язувальних покриттів і комбінацій зв'язувальних покриттів є те, що вони утворюють прошарок зчеплення з оксидом алюмінію на своїй зовнішній поверхні. Термобар'єрне покриття, що є об'єктом цього винаходу, має обмежену розчинність в діоксиді алюмінію, але при цьому тривко зв'язується з діоксидом алюмінію.

В певних випадках жароміцні сплави можуть утворювати достатньо досконалі шари зчеплення з діоксидом алюмінію, з якими кераміка може з'єднуватися без окремого зв'язувального покриття. Дивись патенти США №№ 5 262 245; 4 895 201; 5 034 284; 5 346 563 і 5 538 796.

Зараз усі успішні випадки застосування керамічних покриттів для жароміцних сплавів включали оксидний шар (як правило, діоксид алюмінію, рідше діоксид кремнію) між зв'язувальним покриттям (або металевою основою) і керамічним покриттям.

Пірохлорна структура - це складна структура, яку можна охарактеризувати різноманітними способами як, наприклад, похідне структури флюориту, або як сіть октаєдрів, зв'язаних кут у кут з катіонами, що заповнюють міжвузля.

На фіг. 1а показано кубічну пірохлорну структуру. Незалежно від опису структури пірохлорна структура має хімічний склад $A_2B_2O_7$ або, в деяких випадках, $A_2B_2O_6$ або AB_2O_6 , де останні два склади відносяться до дефектних пірохлорів. На фіг. 1а показано цирконат лантану, що має хімічний склад $A_2B_2O_7$. На фіг. 1б показано кубічну флюоритну структуру - структуру стабілізованого діоксиду цирконію. В результаті порівняння фіг. 1а та фіг. 1б виявляються як схожість, так і відмінності між обома структурами. Як фіг. 1а, так і фіг. 1б являють собою вигляд вздовж по осі кристалу $\langle 100 \rangle$. Візуально пірохлорна структура виявляється менш регулярною у порівнянні з флюоритною структурою.

Іони А та В можуть мати різноманітні валентності доти, доки сума їхніх валентностей не буде перевищувати 7 в випадку зі структурою $A_2B_2O_7$ або 6 в випадку зі структурою $A_2B_2O_6$.

Пірохлорна структура формується тільки при певних співвідношеннях радіусів іонів А та В. Фіг. 2 ілюструє це співвідношення, вказуючи на загальну комбінацію радіусів іонів А та В, що утворюють кубічні пірохлори. Ми виявили деяку невизначеність на границях цієї діаграми, і ми вважаємо, грунтуючись на наших дослідженнях, що титанат лантану ($La_2Ti_2O_7$) має стабільну кубічну пірохлорну структуру.

Відомі також некубічні пірохлори, але для цього винаходу ми віддаємо перевагу використанню кераміки, що має кубічну пірохлорну структуру.

Як показано на фіг. 2, утворення необхідної кубічної пірохлорної кристалічної структури визначається відповідними радіусами іонів складових А та В. Для отримання середнього іонного радіусу, результатом якого стане утворення кубічної пірохлорної структури, можливе також використання суміші елементів для складових А і/або В. За допомогою приклада, наведеного на фіг. 2, видно, що як $Gd_2Ti_2O_7$, так і $Y_2Zr_2O_7$ будуть мати кубічні пірохлорні структури. Як правило, сполуки, що мають формулу $(Gd_xY_y)(Ti_aZr_b)O_7$, де $x + y = 2$ і $a + b = 2$, також будуть мати кубічну пірохлорну структуру.

Більш того, таку сполуку, як $In_2Zr_2O_7$, яка не є кубічною, можна, певно, перетворити в кубічну шляхом часткового заміщення (наприклад) Nd замість In і/або Ti замість Zr так, щоб усередненні радіуси іонів А та В вписалися в кубічну пірохлорну область, показану на фіг. 2.

Ми проводили роботу з типом пірохлорів, що визначаються формулою $A_2B_2O_7$, і з них ми віддаємо перевагу гадолінію, лантану або ітрію для використання в якості іона А, і гафнію, титану або цирконію для використання в якості іона В. Цирконат лантану уявляється найбільш прийнятним, бо лантан і цирконій мають аналогічний тиск пара, що з більшою імовірністю дозволяє здійснити осадження з парової фази. Ми використали тільки матеріали, що мають структуру $A_2B_2O_7$, і не робили спроб використати відомі пірохлори, в яких фтор або сірка заміщують частину кисню, але ми не вважаємо, що існують причини для виключення фтор- або сірко-заміщених сполук з цього винаходу. Ми також експериментальне не провели кількісну оцінку структур $A_2B_2O_6$ і AB_2O_6 , але ми вважаємо, що вони також можуть знайти застосування в термобар'єрних покриттях.

Ti , Zr та Hf демонструють повну взаємну розчинність в твердому стані, і ми вважаємо, що в якості іона В можна використати будь-яку комбінацію $Ti + Zr + Hf$. Аналогічно, Gd , La та Y демонструють істотну розчинність в твердому стані (Gd і La демонструють повну розчинність) в якості іона А може використовуватися будь-яка комбінація $Gd + La + Y$, яка не утворить другу фазу. Ці сплави елементів А та В повинні задовольняти критеріям на фіг. 2 і мати пірохлорну структуру.

Низьку питому теплопровідність оксидних пірохлорних сполук можна раціонально пояснити шляхом розгляду кристалографічних і хімічних впливів на теплопровідність. Питома теплопровідність діелектричних твердих тіл при високих температурах визначається фононним розсіюванням від кристалічних дефектів і іншими фонами. Оксидні пірохлорні сполуки демонструють багато властивостей, притаманних матеріалам з низькою питомою теплопровідністю. Пірохлорна кристалічна структура має високу концентрацію внутрішніх дефектів. Було експериментальне встановлено, що при збільшенні різниці в атомних масах складників сполук, питома теплопровідність такої сполуки має тенденцію до пониження. Незважаючи на те, що пірохлорна та флюоритна структури тісно взаємозв'язані, заміщення високої концентрації атомів із високою атомною масою (лантан, гадоліній та ітрій) в флюоритній структурі стає способом зниження питомої теплопровідності, що не спостерігається у стабілізованих сполуках діоксиду цирконію. Слід відзначити, що при застосуванні термобар'єрних покриттів, переваги, отримані внаслідок зниження питомої теплопровідності, яке є результатом

використання елементів з високою атомною масою, повинні перевищити недоліки, що полягають в більш високій щільності.

Зниження питомої теплопровідності асоціюється також із збільшеною складністю кристалографічної структури. Як показано на фіг. 1а, пірохлорна структура демонструє більш високий ступень складності в порівнянні з флюоритною структурою, показаною на фіг. 1b. Кубічна пірохлорна структура аналогічна кубічній флюоритній структурі, але вона має велику кількість заміщених атомів кисню (кожний восьмий з яких буде відсутній).

Термобар'єрне покриття звичайно наносяться за допомогою процесів терморозпилювання, таких як плазмове розпилювання при нормальному тиску (APS) або плазмове розпилювання при низькому тиску (LPPS), за допомогою високошвидкісних киснево-паливних способів (HVOF) або за допомогою детонаційних пістолетів (D Gun). Іншими способами нанесення також є конденсація з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, та розпилювання. Перевага віддається конденсації з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя. В залежності від області застосування та інших обставин кожний процес має свої переваги. Всі ці процеси можна успішно застосовувати для нанесення оксидних пірохлорних термобар'єрних покриттів. Як обговорювалося вище, конденсація з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, має свої переваги, бо вона утворює структуру, придатну для застосування при екстремальних температурах, і тому більше всього підходить для покриття деталей турбіни, які знаходяться в гарячих дільницях. Процес терморозпилювання має свої переваги при покриванні великих деталей складної форми, і тому більше всього підходить для покривання таких частин, як камери згорання.

Фіг. 3а, 3b і 3с ілюструють варіанти термобар'єрних покриттів цього винаходу. На фіг. 3а показано виріб з покриттям, що містить основу 10 з жароміцного сплаву, яка має пірохлорне верхнє покриття 20 на своїй зовнішній поверхні 21. При застосуванні в газовій турбіні зворотна сторона 11 основи 10 з жароміцного сплаву буде охолоджуватися повітрям (не показане), а зовнішня передня поверхня 21 з пірохлора буде підлягати впливу підвищених температур. Між зовнішньою поверхню і зворотною стороною можуть бути також отвори, що дозволяють повітрю, що охолоджує, проходити від зворотної сторони до зовнішньої поверхні. Охолоджуючі отвори, що сягають найдальших кутів або мають іншу певну форму, в поєднанні з гарячими газами, що протікають по зовнішній поверхні, можуть призвести до утворення охолоджуючої плівки, в якій шар холодного повітря відділяє поверхню зовнішньої сторони від гарячих газів, завдяки чому ще більше зменшується тепловий потік. Тепловий потік буде проходити від передньої поверхні 21 до охолодженої поверхні 11, і об'єм теплового потоку істотно зменшиться завдяки пірохлорному шару. Як згадувалося раніше, пірохлор можна наносити різноманітними способами, а макроструктура пірохлорного шару буде в значній мірі залежати від способу нанесення. Самим основним варіантом здійснення даного винаходу є пірохлорний шар, зв'язаний з металеву основу, що зменшує об'єм гарячого потоку при наявності температурного градієнту.

На фіг. 3b показано переважну конструкцію, що використовує зв'язувальне покриття 15 між основою 10 і пірохлором 20. Зв'язувальне покриття 15 покращує ступень зв'язку та захищає від окислення металеву основу. Фіг. 3с - це збільшене зображення проміжного шару 16 між зв'язувальним покриттям 15 і шаром пірохлору 20. В цьому проміжному шарі є оксидний шар 22, виготовлений істотно з оксиду алюмінію. Ми вважаємо, що, головним чином, від цього шару залежить якість зв'язування пірохлору.

Відомо, що у випадку з термобар'єрними покриттями з діоксиду цирконію, на зв'язувальному покритті відбувається природне збільшення шару оксиду алюмінію після розпилювання оксиду алюмінію на поверхню зв'язувального покриття. І ще одним варіантом здійснення цього винаходу є також використання окремо нанесеного шару оксиду алюмінію (замість оксидного шару, збільшеного під впливом температури).

Ще одним варіантом здійснення винаходу може бути нанесення іншого керамічного шару на вільну поверхню пірохлору. Цей додатковий шар може використовуватися для зменшення кисневої дифузії для забезпечення стійкості до ерозії та абразивного спрацювання або для забезпечення необхідної характеристики термальної емісійної спроможності, або для отримання деякої комбінації цих характеристик.

Приклад 1

Буде продемонстроване використання пірохлорної оксидної сполуки $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (цирконату лантану) в якості термобар'єрного покриття, нанесеного шляхом конденсації з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя. Поліпшеними властивостями пірохлорного оксиду $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ відносно стабілізованого діоксиду цирконію для термобар'єрного покриття є питома теплопровідність, теплове розширення, щільність і фазова стабільність. На фіг. 4 показано фазову діаграму $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, де поле пірохлорної фази позначене "P". На діаграмі видно, що структура пірохлору (при приблизно 35 мол. % La_2O_3) залишається стабільною до точки плавлення 2300°C .

На фіг. 5 показана питома теплопровідність $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в порівнянні з питомою теплопровідністю кубічного діоксиду цирконію в залежності від температури. При температурах, що використовуються для звичайних термобар'єрних покриттів, пірохлорна сполука демонструє питому теплопровідність, що становить близько 50% від питомої теплопровідності стабілізованого діоксиду цирконію. Щільність сполуки пірохлору $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ є приблизно рівною щільності стабілізованого діоксиду цирконію (приблизно 6г/см^3), тому при правильно підібраній вазі основи, вираш в питомій теплопровідності становить також біля 50%.

Для того, щоб продемонструвати перевагу, вкажемо, що зменшення питомої теплопровідності на 50% дозволяє зменшити на 50% товщину покриття для того ж ступеня теплозахисту. Зменшення маси покриття на 50% на лопатці звичайної турбіни дозволить при звичайних експлуатаційних умовах зменшити зусилля на хвостовик лопатки приблизно на 680кг, що, в свою чергу, дозволить значно збільшити термін служби лопатки та зменшити масу диску, до якого кріпляться лопатки. Якщо б товщина термобар'єрного покриття залишалася

незмінною, а потік охолоджуючого повітря залишався би постійним, то температура основи понизилася би приблизно на 55°C, що збільшило б втомну довговічність при повзучості. Незмінна товщина покриття та зменшення повітряного потоку збільшило би коефіцієнт корисної дії двигуна.

На фіг. 6 показано середнє значення коефіцієнта теплового розширення $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ у порівнянні з коефіцієнтом теплового розширення кубічного стабілізованого діоксиду цирконію в залежності від температури. Можна бачити, що теплове розширення термобар'єрного покриття з $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ аналогічно тепловому розширенню термобар'єрного покриття з кубічного діоксиду цирконію. Це означає, що при термоциклюванні $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ буде вести себе так, як і діоксид цирконію.

Приклад 2

Цирконат лантану наносився на металеву основу шляхом конденсації з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, в камері з регульованою атмосферою. Покриття наносилося на монокристалічну основу (стандартний склад PWA 1480 (Див. Таблицю 2). Процес покриття здійснювався у вакуумі при 0,043Па та при витраті кисневого потоку 50ссм. Кисень додавали для забезпечення кисневої стехіометрії пірохлору, дивись патент США № 5 087 477. Під час осадження температура основи була 1004°C, при цьому основа знаходилася на відстані 133,4мм від джерела осадження. Пірохлорна кераміка з джерела випарювалася електронним променем в режимі 0,8А і 10000В. В якості оксиду в джерелі використовувався порошок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Покриття демонструвало сприятливу колончасту зернисту структуру, типovu для термобар'єрних покриттів з кубічного діоксиду цирконію, нанесеного шляхом конденсації парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, що дозволяє зменшити деформацію та збільшити термін служби в порівнянні з покриттями, нанесеними плазмовим напилюванням.

На фіг. 7 показано діаграму дифракції, отриману шляхом рентгенівського опромінювання поверхні покриття. На пірохлорній кристалічній структурі були отримані дифракційні пики, що свідчить про те, що пірохлорна структура утворилася в термобар'єрному покритті, отриманому шляхом осадження.

Хоча цей винахід демонструвався і описувався згідно з наведеними варіантами здійснення, фахівцям в цій галузі буде зрозуміло, що не відступаючи від духу та обсягу заявленого винаходу, його можна доповнити або внести деякі зміни.

Формула винаходу

1. Металева деталь, що містить металеву основу і термобар'єрне керамічне покриття, яка відрізняється тим, що термобар'єрне керамічне покриття має структуру кубічного пірохлору.

2. Металева деталь за п. 1, яка відрізняється тим, що основу виготовлено з металу, який вибрано з групи, що складається з сталі, жароміцних сплавів, сплавів титану та сплавів міді.

3. Металева деталь за п. 1 або п. 2, яка відрізняється тим, що термобар'єрне керамічне покриття виготовлено з пірохлору формули $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, при цьому типові радіуси іонів А та В вибрані в межах області існування кубічної структури.

4. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 1-3, яка відрізняється тим, що складова В у формулі пірохлору - це Hf, Ti, Zr та їхні монофазні суміші.

5. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 1-4, яка відрізняється тим, що складова А у формулі пірохлору - це La, Gd, Y та їхні монофазні суміші.

6. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 1-5, яка відрізняється тим, що вільна поверхня термобар'єрного керамічного покриття розташована на згаданій металевій деталі з боку, який при використанні деталі буде нагріватися, а вільна поверхня основи розташована на згаданій металевій деталі з боку, який при використанні деталі буде охолоджуватися.

7. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 1-6, яка відрізняється тим, що термобар'єрне керамічне покриття має колончасту мікроструктуру.

8. Металева деталь за п. 1, яка відрізняється тим, що вона на своїй зовнішній поверхні має шар оксиду, і термобар'єрне керамічне покриття з структурою кубічного пірохлору з'єднане з шаром оксиду, при цьому згаданий оксид - це оксид алюмінію.

9. Металева деталь за п. 8, яка відрізняється тим, що основу виготовлено з металу, який вибрано з групи, що складається з сталі, жароміцних сплавів, сплавів титану та сплавів міді.

10. Металева деталь за п. 8 або п. 9, яка відрізняється тим, що термобар'єрне керамічне покриття виготовлено з пірохлору формули $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, при цьому типові радіуси іонів А та В вибрані в межах області існування кубічної структури.

11. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 8-10, яка відрізняється тим, що складова В у формулі пірохлору - це Hf, Ti, Zr та їхні монофазні суміші.

12. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 8-11, яка відрізняється тим, що складова А у формулі пірохлору - це La, Gd, Y та їхні монофазні суміші.

13. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 8-12, яка відрізняється тим, що вільна поверхня термобар'єрного керамічного покриття розташована на згаданій металевій деталі з боку, який при використанні деталі буде нагріватися, а вільна поверхня основи розташована на згаданій металевій деталі з боку, який при використанні деталі буде охолоджуватися.

14. Металева деталь, що містить металеву основу і термобар'єрне керамічне покриття, яка відрізняється тим, що вона містить покриття основи, яке утворює оксид алюмінію на його поверхні, а термобар'єрне керамічне

покриття виготовлено з пірохлору та воно зв'язане зі згаданим покриттям основи.

15. Металева деталь за п. 14, яка відрізняється тим, що згадане покриття основи містить металеве зв'язувальне покриття, що утворює оксид алюмінію.

16. Металева деталь за п. 14, яка відрізняється тим, що згадане покриття основи містить дифузне алюмінідне покриття.

17. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 14-16, яка відрізняється тим, що термобар'єрне керамічне покриття виготовлено з пірохлору формули $A_2B_2O_7$, де складова B - це Hf, Ti, Zr та їхні монофазні суміші.

18. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 14-17, яка відрізняється тим, що термобар'єрне керамічне покриття виготовлено з пірохлору формули $A_2B_2O_7$, де складова A - це La, Gd, Y та їхні монофазні суміші.

19. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 14-18, яка відрізняється тим, що вільна поверхня термобар'єрного керамічного покриття розташована на згаданій металевій деталі з боку, який при використанні деталі буде нагріватися, а вільна поверхня основи розташована на згаданій металевій деталі з боку, який при використанні деталі буде охолоджуватися.

20. Металева деталь за будь-яким з попередніх пп. 14-19, яка відрізняється тим, що згадане термобар'єрне керамічне покриття має колончасту мікроструктуру.

21. Металева деталь, що містить металеву основу і термобар'єрне керамічне покриття, яка відрізняється тим, що деталь має внутрішні охолоджувальні отвори, а термобар'єрне керамічне покриття виконано з кераміки, яка має кристалічну структуру пірохлору.

22. Спосіб виготовлення металеві деталі, який містить нанесення термобар'єрного керамічного покриття принаймні на частину металеві основи, який відрізняється тим, що конденсацією парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, наносять термобар'єрне керамічне покриття, яке має структуру кубічного пірохлору.

23. Спосіб за п. 22, який відрізняється тим, що основу виготовлено з металу, який вибрано з групи, що складається з сталі, жароміцних сплавів, сплавів титану та сплавів міді.

24. Спосіб за п. 22 або п. 23, який відрізняється тим, що згаданий пірохлор - це пірохлор формули $A_2B_2O_7$, при цьому типові радіуси іонів A та B вибрані в межах області існування кубічної структури.

25. Спосіб за будь-яким з попередніх пп. 22-24, який відрізняється тим, що складова B у формулі пірохлору - це Hf, Ti, Zr та їхні монофазні суміші.

26. Спосіб за будь-яким з попередніх пп. 22-25, який відрізняється тим, що складова A у формулі пірохлору - це La, Gd, Y та їхні монофазні суміші.

27. Спосіб за будь-яким з попередніх пп. 22-26, який відрізняється тим, що вільну поверхню термобар'єрного керамічного покриття розташовують на згаданій металевій деталі з боку, який при використанні деталі буде нагріватися, а вільну поверхню основи розташовують на згаданій металевій деталі з боку, який при використанні деталі буде охолоджуватися.

28. Спосіб за будь-яким з попередніх пп. 22-27, який відрізняється тим, що термобар'єрне керамічне покриття має колончасту мікроструктуру.

29. Спосіб за будь-яким з попередніх пп. 22-28, який відрізняється тим, що на зовнішню поверхню згаданої металеві деталі наносять шар оксиду, а термобар'єрне керамічне покриття з структурою кубічного пірохлору з'єднують з шаром оксиду, при цьому згаданий оксид - це оксид алюмінію.

30. Спосіб виготовлення металеві деталі, який містить нанесення термобар'єрного керамічного покриття принаймні на частину металеві основи, який відрізняється тим, що термонапилюванням наносять термобар'єрне керамічне покриття, яке має структуру кубічного пірохлору.

31. Спосіб виготовлення металеві деталі за п. 30, який відрізняється тим, що основу виготовлено з металу, який вибрано з групи, що складається з сталі, жароміцних сплавів, сплавів титану та сплавів міді.

32. Спосіб виготовлення металеві деталі за п. 30 або п. 31, який відрізняється тим, що згаданий пірохлор - це пірохлор формули $A_2B_2O_7$, при цьому типові радіуси іонів A та B вибрані в межах області існування кубічної структури.

33. Спосіб виготовлення металеві деталі за будь-яким з попередніх пп. 30-32, який відрізняється тим, що складова B у формулі пірохлору - це Hf, Ti, Zr та їхні монофазні суміші.

34. Спосіб виготовлення металеві деталі за будь-яким з попередніх пп. 30-33, який відрізняється тим, що складова A у формулі пірохлору - це La, Gd, Y та їхні монофазні суміші.

35. Спосіб виготовлення металеві деталі за будь-яким з попередніх пп. 30-34, який відрізняється тим, що вільну поверхню термобар'єрного керамічного покриття розташовують на згаданій металеві деталі з боку, який при використанні деталі буде нагріватися, а вільну поверхню основи розташовують на згаданій металеві деталі з боку, який при використанні деталі буде охолоджуватися.

36. Спосіб виготовлення металеві деталі за будь-яким з попередніх пп. 30-35, який відрізняється тим, що термобар'єрне керамічне покриття має колончасту мікроструктуру.

37. Спосіб виготовлення металеві деталі за будь-яким з попередніх пп. 30-36, який відрізняється тим, що на зовнішню поверхню згаданої металеві деталі наносять шар оксиду, а термобар'єрне керамічне покриття з структурою кубічного пірохлору з'єднують з шаром оксиду, при цьому згаданий оксид - це оксид алюмінію.

38. Металева деталь, що містить металеву основу і термобар'єрне керамічне покриття, яка відрізняється тим, що термобар'єрне керамічне покриття складається з цирконату лантану та воно нанесене принаймні на частину зовнішньої поверхні металеві основи з жароміцного сплаву.

39. Застосування кераміки, що має структуру пірохлору, як матеріалу для термобар'єрного покриття металевої деталі.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

U A
4 4 7 8 0
C 2

U A
4 4 7 8 0
C 2

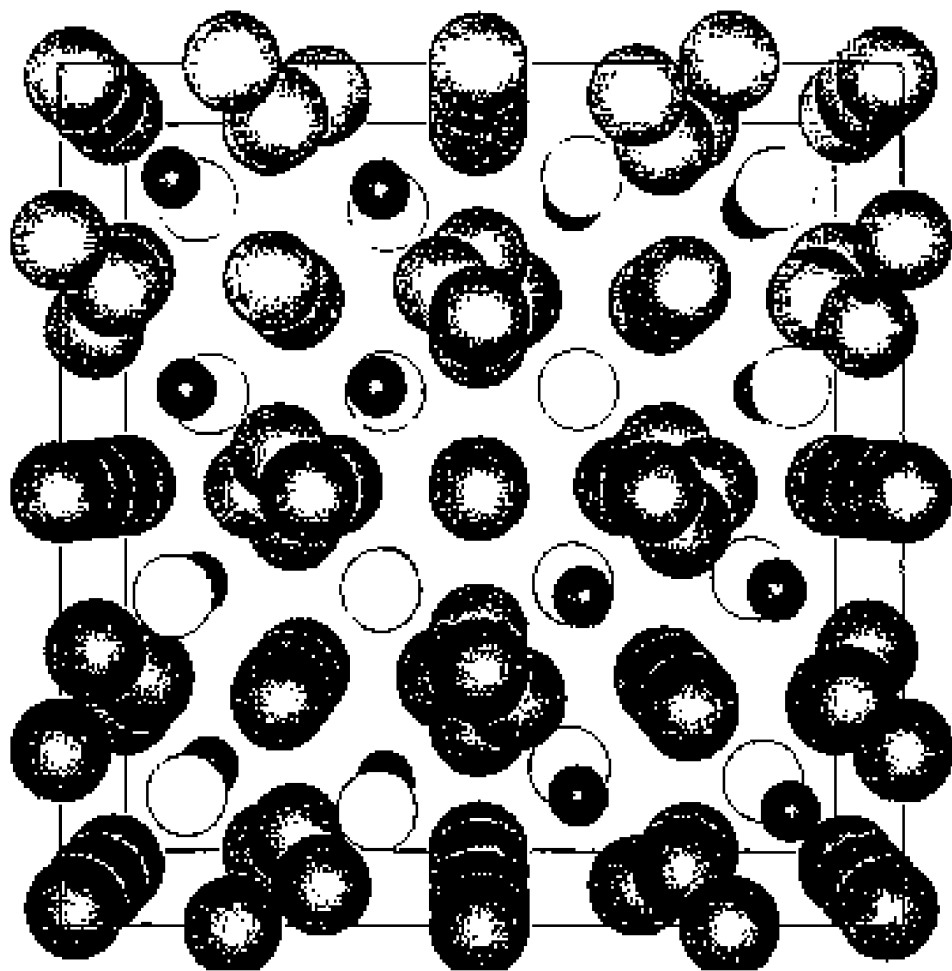


Fig. 1A

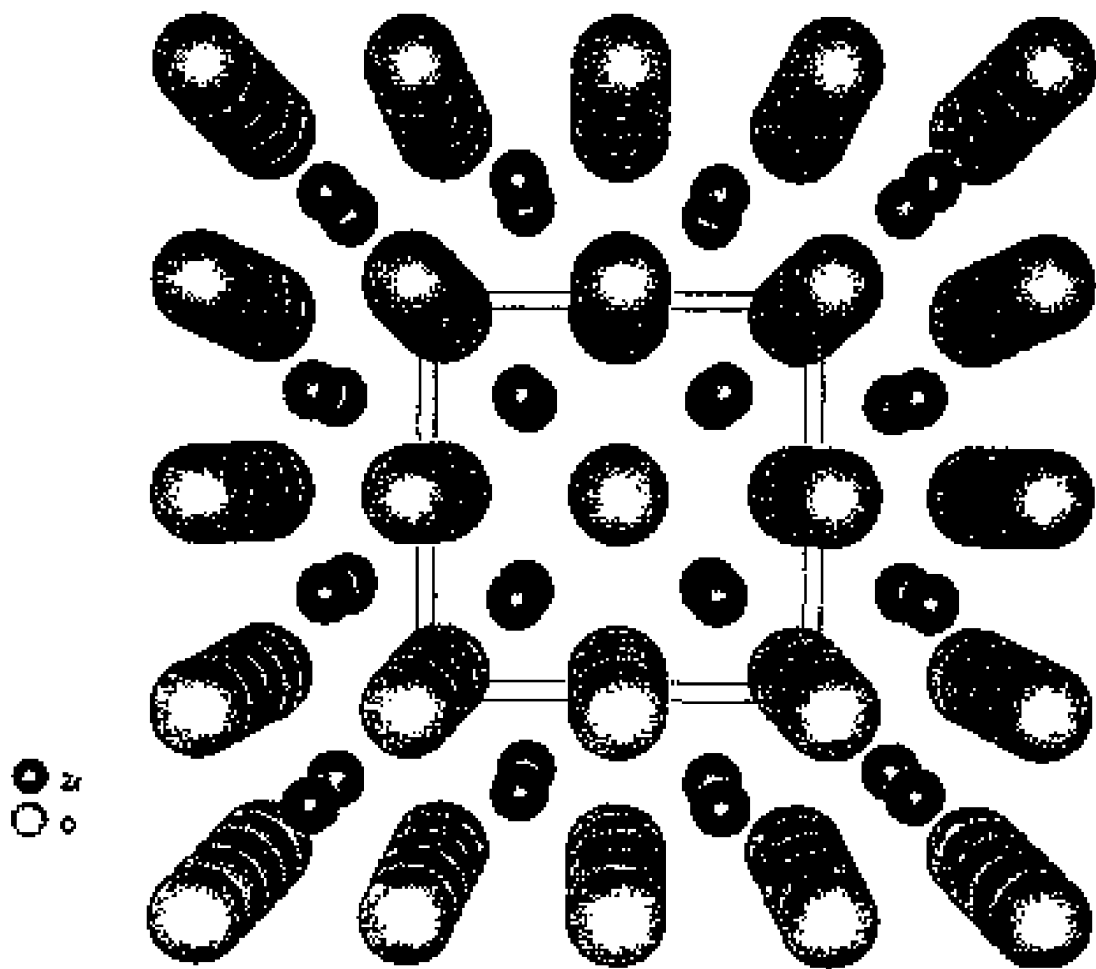
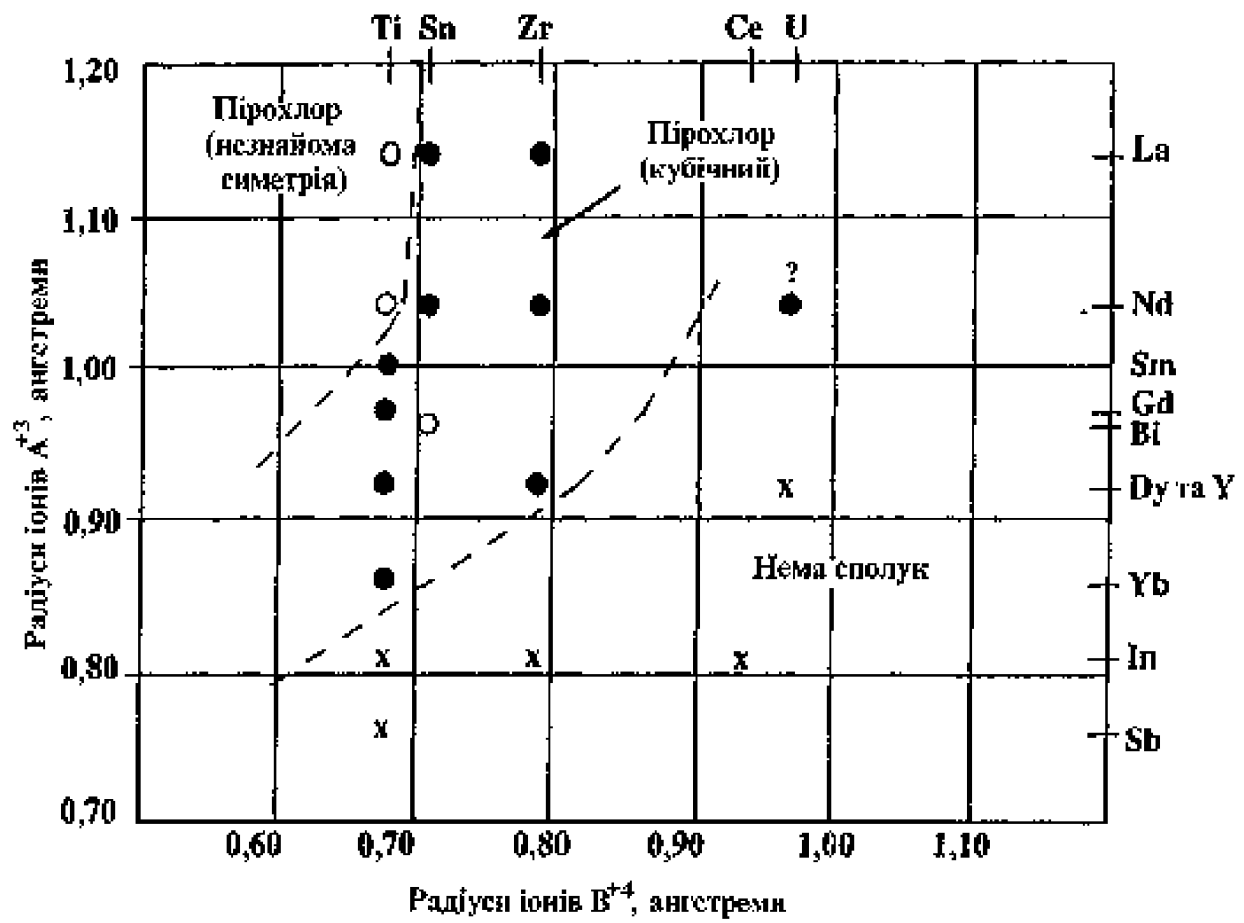
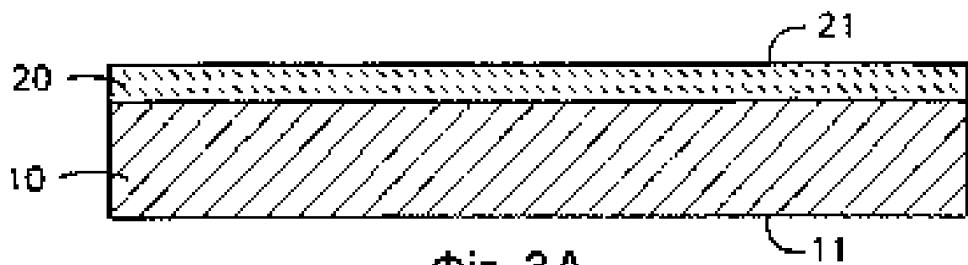


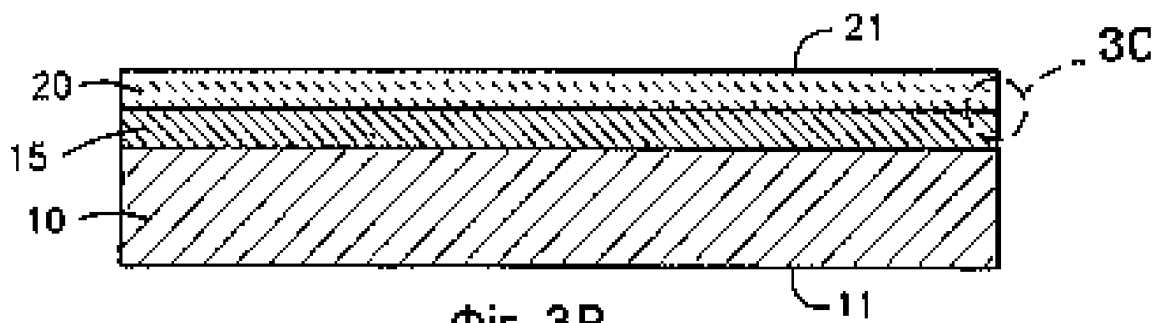
Fig. 1B



Фіг. 2



Фіг. 3А



Фіг. 3В

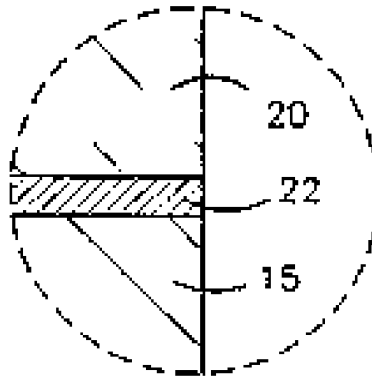
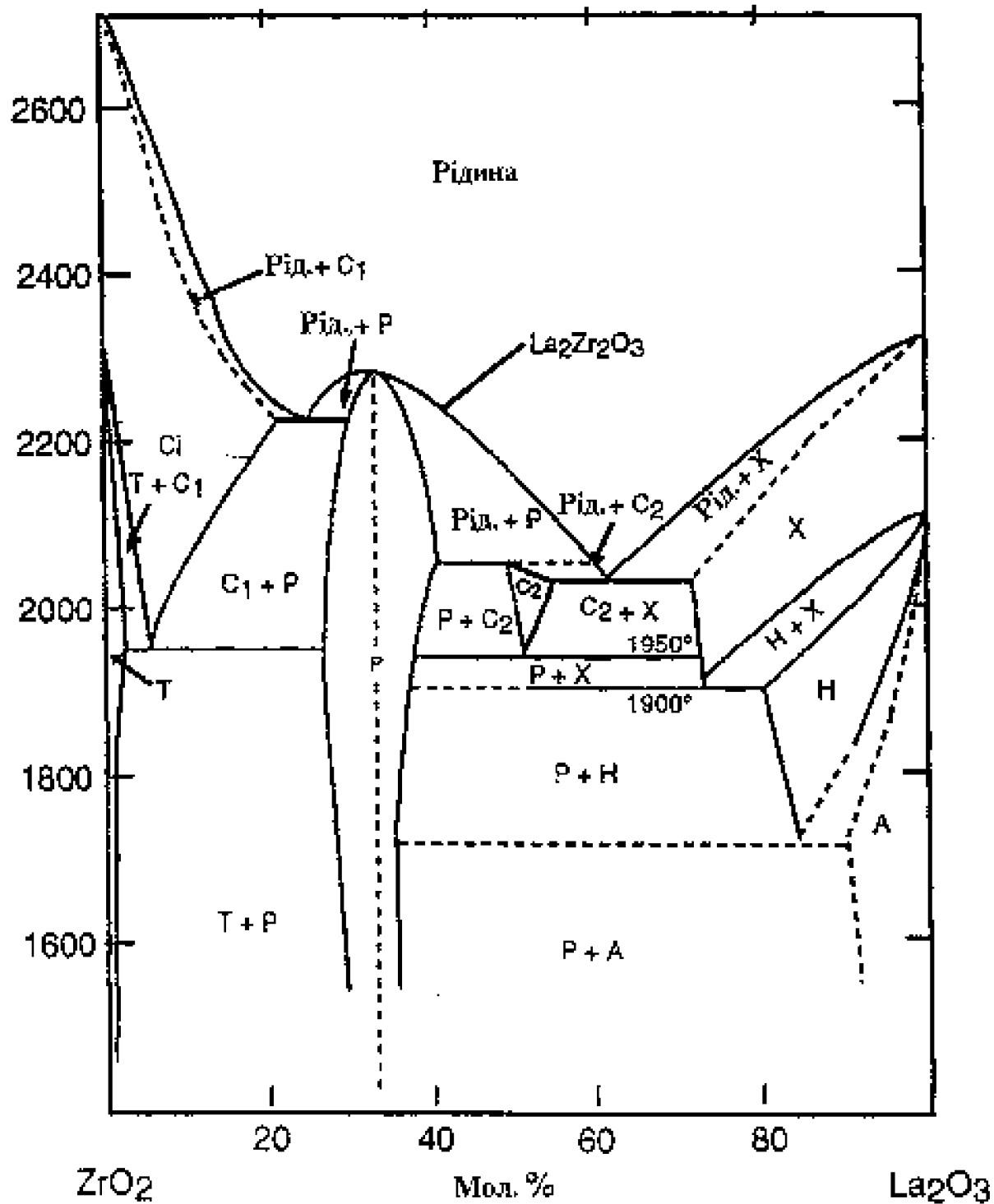


Fig. 3C

U A 4 4 7 8 0 C 2

U A 4 4 7 8 0 C 2

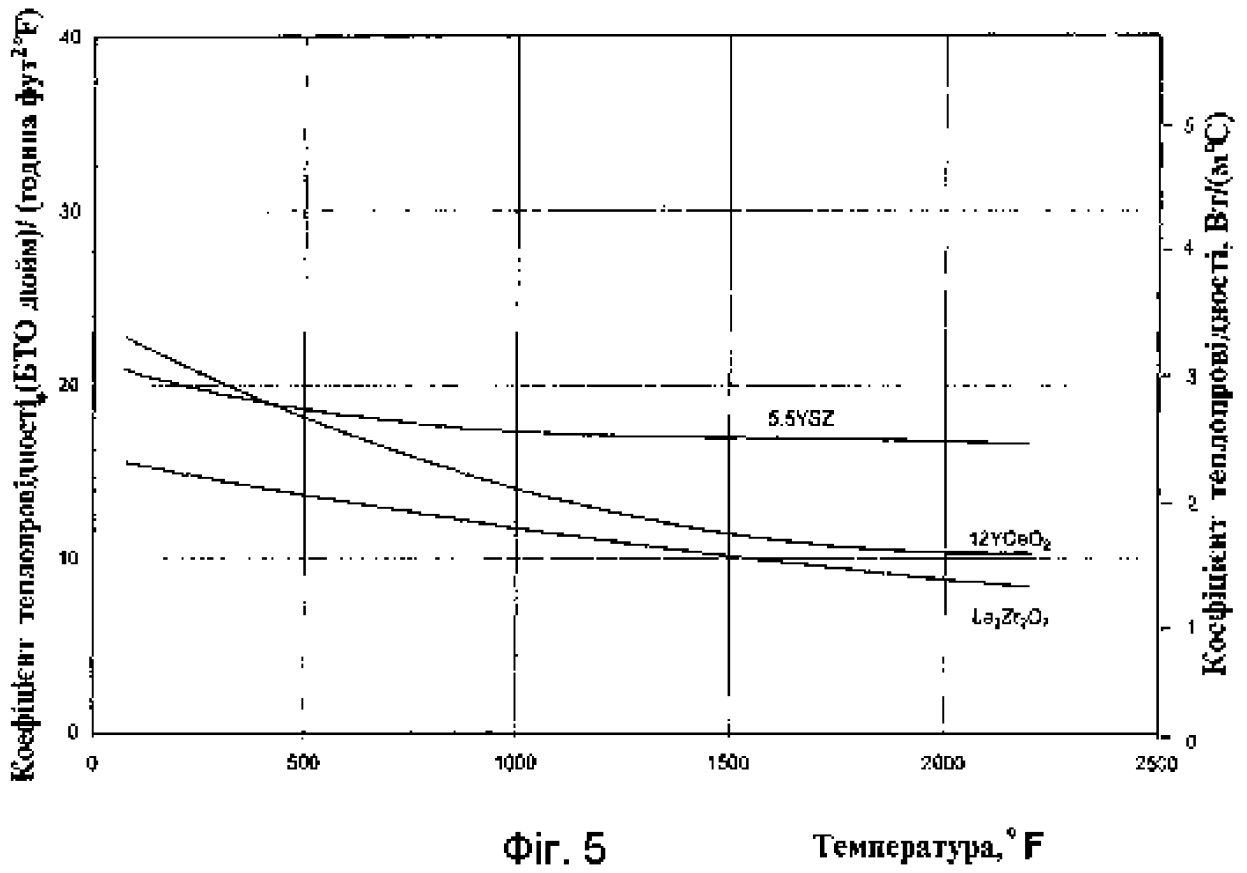
La₂O₃-ZrO₂



Фіг. 4

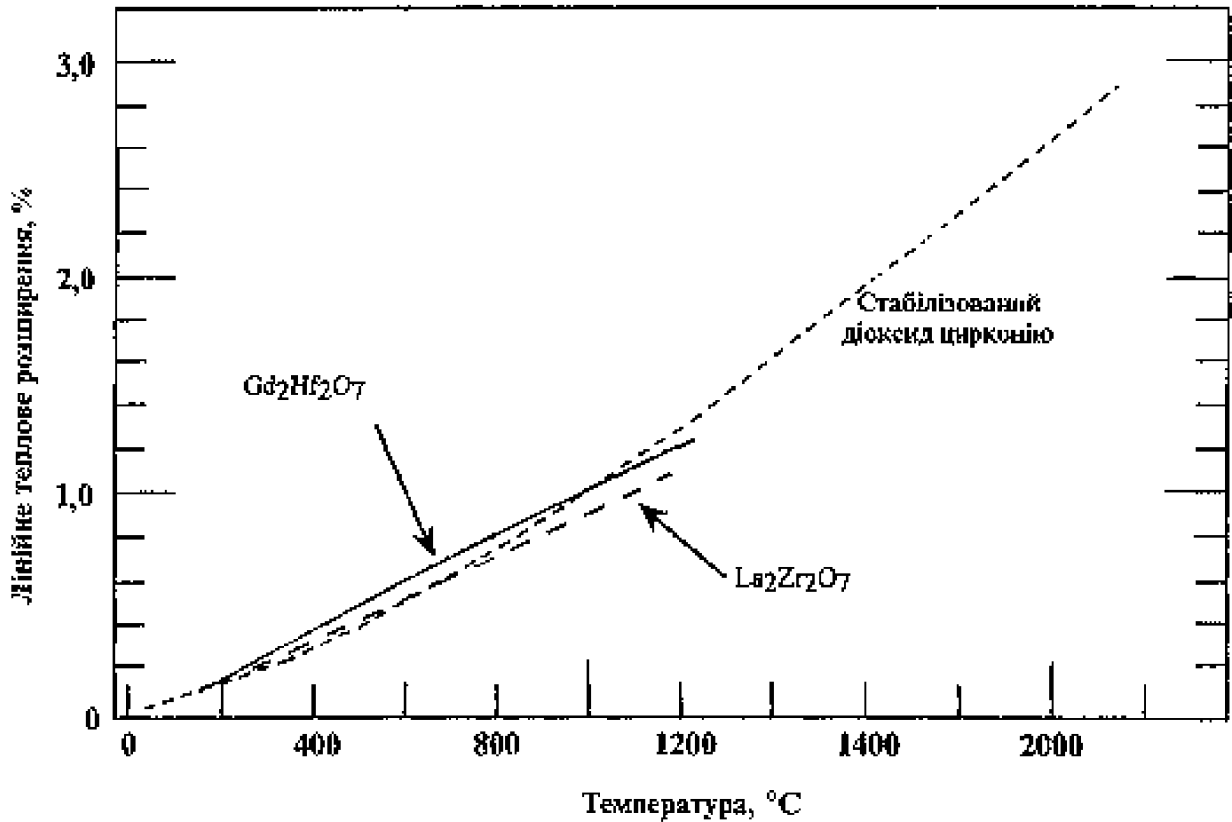
U A 4 4 7 8 0 C 2

U A 4 4 7 8 0 C 2

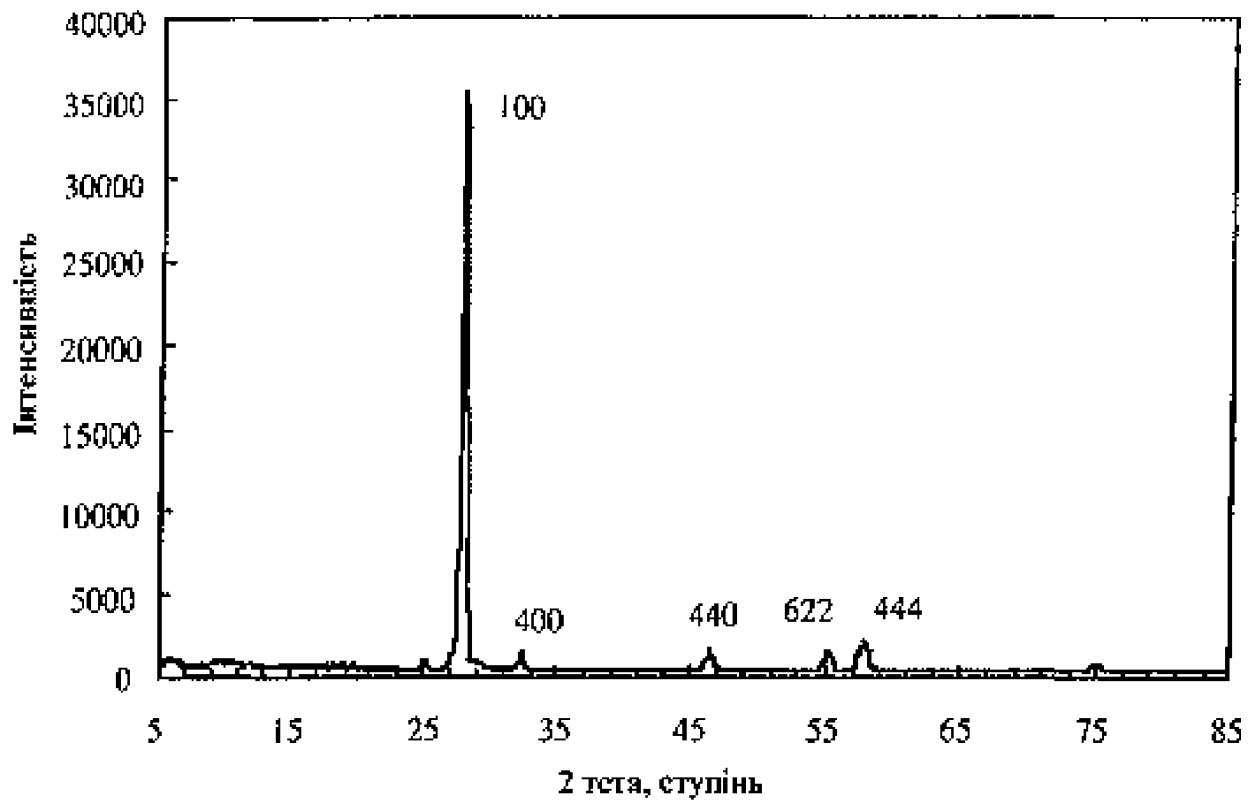


Фіг. 5

Температура, °F



Фіг. 6



Фіг. 7

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 3, 15.03.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

U A 4 4 7 8 0 C 2

U A 4 4 7 8 0 C 2