

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033973**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.16

(21) Номер заявки
201800460

(22) Дата подачи заявки
2018.07.19

(51) Int. Cl. **C04B 35/48** (2006.01)
B22F 9/02 (2006.01)
C23C 4/10 (2016.01)
C23C 4/129 (2016.01)
C23C 4/134 (2016.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ПОРОШКА

(43) **2019.11.29**

(96) **2018/ЕА/0060 (ВУ) 2018.07.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ВУ)**

(56) BY-C1-19752
RU-C2-2515430
RU-C1-2499078
RU-C2-2320772
WO-A1-2004015158
CN-A-105642906
CN-A-105033283

(72) Изобретатель:
**Оковитый Вячеслав Александрович,
Пантелеенко Федор Иванович,
Оковитый Василий Вячеславович,
Асташинский Валентин Миронович
(ВУ)**

(57) Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к способам получения керамических порошков, которые могут быть использованы для получения газотермических теплозащитных покрытий. Техническая задача, решаемая изобретением, повышение коррозионной стойкости к высокотемпературной (при температурах, превышающих 1200°C) солевой коррозии и коррозии в продуктах сгорания топлива, содержащего серу, улучшение стабильности структуры при длительных сроках службы под нагрузкой, увеличение пластичности и удешевление процесса получения покрытия из-за использования в качестве керамического материала оксида гафния-диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия. Поставленная задача достигается тем, что в способе получения керамического порошка, включающем перемешивание основного оксида и стабилизирующего оксида, представляющего собой оксид иттрия, введение 8 мас.% легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 30 об/мин и угле наклона 40°, сушку при температуре 125°C для удаления связующего, спекание, дробление, рассев порошка, распыление порошка в плазме, закалку расплавленного порошка в 4-11% водном растворе соляной кислоты при температуре раствора 70-100°C и отжиг порошка с последующим охлаждением, причем распыление порошка в плазме и закалку проводят в заполненной аргоном камере при атмосферном давлении, в качестве основного оксида используют композицию оксид гафния-диоксид циркония, гранулирование порошка производят в течение 3,0-3,5 ч, отжиг порошка проводят при температуре 1850-1950°C в течение 5-7 ч с последующим охлаждением до 900°C со скоростью 150-200°C/мин, а мощность плазменного распылителя составляет 40 кВт.

B1

033973

033973

B1

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к способам получения керамических порошков, которые могут быть использованы для получения газотермических теплозащитных покрытий.

Известен способ получения керамических порошков для теплозащитных покрытий [1], включающий перемешивание исходных компонентов, введение 8 мас.% легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 30 об/мин и угле наклона 40°С в течение 1,1 ч, сушку при температуре 125°С до удаления связующего, спекание, дробление, рассев порошка, после отсева порошок фракции 20-30 мкм распыляют в плазме и проводят закалку расплавленного порошка в 4-11%-ном водном растворе при 70-100°С, затем проводят отжиг порошка при 1100-1300°С в течение 2-4 часов с последующим охлаждением до 800°С со скоростью 150-200°С/мин.

Недостатком покрытий, получаемых из частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, изготавливаемых по данному способу, является невысокая термическая усталость теплозащитных покрытий при температурах превышающих 1000°С. К тому же такие покрытия не обладают хорошим сопротивлением в условиях горячей коррозии или в присутствии солей ванадия.

Известен способ получения керамического порошка [2], включающий перемешивание диоксида циркония и стабилизирующего оксида, введение 8 мас.% легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 30 об/мин и угле наклона 40°, сушку при температуре 125°С для удаления связующего, спекание, дробление, рассев порошка, распыление порошка в плазме, закалку расплавленного порошка в 4-11% водном растворе соляной кислоты при температуре раствора 70-100°С и отжиг порошка с последующим охлаждением, в качестве стабилизирующего оксида используют оксид иттербия, гранулирование порошка производят в течение 2-2,5 ч, распыление порошка в плазме и закалку проводят в заполненной аргоном камере при атмосферном давлении, а отжиг порошка проводят при температуре 1400-1600°С в течение 6-8 ч с последующим охлаждением до 700°С со скоростью 200-250°С/мин.

Недостатком покрытий, получаемых из частично стабилизированного оксидом иттербия диоксида циркония, изготавливаемых по данному способу, является невысокая термическая усталость теплозащитных покрытий при температурах, превышающих 1150°С.

В качестве прототипа выбран способ получения керамического порошка [3], включающий перемешивание основного оксида и стабилизирующего оксида, введение 8 мас.% легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 30 об/мин и угле наклона 40°, сушку при температуре 125°С для удаления связующего, спекание, дробление, рассев порошка, распыление порошка в плазме, закалку расплавленного порошка в 4-11% водном растворе соляной кислоты при температуре раствора 70-100°С и отжиг порошка с последующим охлаждением, причем распыление порошка в плазме и закалку проводят в заполненной аргоном камере при атмосферном давлении, в качестве основного оксида используют оксид гафния, а в качестве стабилизирующего оксида используют оксид иттрия, гранулирование порошка производят в течение 1-2 часов, отжиг порошка проводят при температуре 2000-2100°С в течение 4-6 ч с последующим охлаждением до 1000°С со скоростью 200-250°С/мин, а мощность плазменного распылителя составляет 50 Квт.

Недостатком покрытий, получаемых из частично стабилизированного оксидом иттрия оксида гафния, изготавливаемых по данному способу, является невысокая коррозионная стойкость к высокотемпературной (при температурах, превышающих 1200°С) солевой коррозии и коррозии в продуктах сгорания топлива, содержащего серу, недостаточная стабильностью структуры при длительных сроках службы под нагрузкой, что связано с уменьшением пластичности и дороговизна исходного материала.

Техническая задача, решаемая изобретением - повышение коррозионной стойкости к высокотемпературной (при температурах превышающих 1200°С) солевой коррозии и коррозии в продуктах сгорания топлива, содержащего серу, улучшение стабильности структуры при длительных сроках службы под нагружением, увеличение пластичности и удешевление процесса получения покрытия, из-за использования в качестве керамического материала оксида гафния-диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия.

Поставленная задача достигается тем, что в способе получения керамического порошка, включающем перемешивание основного оксида и стабилизирующего оксида, представляющий собой оксид иттрия, введение 8 мас.% легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 30 об/мин и угле наклона 40°, сушку при температуре 125°С для удаления связующего, спекание, дробление, рассев порошка, распыление порошка в плазме, закалку расплавленного порошка в 4-11% водном растворе соляной кислоты при температуре раствора 70-100°С и отжиг порошка с последующим охлаждением, причем распыление порошка в плазме и закалку проводят в заполненной аргоном камере при атмосферном давлении, в качестве основного оксида используют композицию оксид гафния-диоксид циркония, гранулирование порошка производят в течение 3,0-3,5 ч, отжиг порошка проводят при температуре 1850-1950°С в течение 5-7 ч с последующим охлаждением до 900°С со скоростью 150-200°С/мин, а мощность плазменного распылителя составляет 40 кВт.

Сущность изобретения заключается в следующем: композиция оксид гафния- диоксид циркония-оксид иттрия была выбрана для использования в качестве порошка для теплозащитных покрытий вместо

композиции оксид гафния- оксид иттрия потому, что температура фазового превращения при переходе тетрагональной фазы в моноклинную с увеличением концентрации Y_2O_3 уменьшается, а при увеличении концентрации HfO_2 - увеличивается, что позволяет в системе $HfO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ спроектировать получение теплозащитных покрытий (ТЗП) с заданной температурой фазового превращения. Отличия кристаллических решеток ZrO_2 и HfO_2 очень малы, в связи с эквивалентной валентной зоной и почти эквивалентными ионными радиусами Zr^{+4} и Hf^{+4} . По этой причине в системе ZrO_2-HfO_2 могут образовывать непрерывные растворы замещения, и можно выделить рентгеновские дифракционные картины ZrO_2 , HfO_2 в твердых растворах только с помощью чрезвычайно высокого разрешения рентгеновского дифракционного метода. Сходство между $ZrO_2-Y_2O_3$ и $HfO_2-Y_2O_3$ в равновесных фазовых диаграммах распространяется также на образование неравновесных фаз. Все рассмотренные составы диоксида гафния, частично стабилизированные оксидом иттрия при быстром охлаждении показывают одну метастабильную t' фазу, с микроструктурой эквивалентной чистой t' фазе.

Оксид гафния и диоксид циркония сходны в структурной модификации, решетке, химических и физических свойствах и в их повышенных температурных структурных преобразованиях. Сходство Hf^{+4} и Zr^{+4} катионов приводит к образованию одинаковых метастабильных фаз при быстрой закалке. Вследствие вышеизложенного было сделано предположение, что использование $HfO_2-ZrO_2-Y_2O_3$ позволит получать ТЗП с ресурсом, превышающем ресурс $HfO_2-Y_2O_3$ покрытия.

1) Гранулирование порошка оксид гафния-диоксид циркония производят в течение 3,0-3,5ч для максимального выхода порошка фракции 50-63 мкм.

На основании литературных данных известно, что наилучшее качество ТЗП на основе частично стабилизированного диоксида циркония достигается при использовании мелких фракций порошков (50-63 мкм).

2) Полученные после гранулирования, сушки, спекания и дробления порошки характеризуются сложной геометрической формой и развитым поверхностным рельефом частиц. Размеры частиц при свободной насыпке и диспергировании ультразвуком соответственно находятся в пределах: (50% HfO_2 -50% ZrO_2)-8% Y_2O_3 -10-220 мкм, 0-63 мкм.

Заметное отличие размеров композиционных частиц при свободной насыпке и диспергировании ультразвуком свидетельствует о склонности порошков к образованию комков. Это связано с гигроскопичностью порошков, их сложной формой и рельефом. Склонность к образованию комков снижает "текучесть" порошковых материалов и их технологичность при плазменном напылении покрытий. Поэтому для улучшения технологических параметров порошков была осуществлено их распыление плазменным распылителем в среде аргона для сфероидизации частиц порошка.

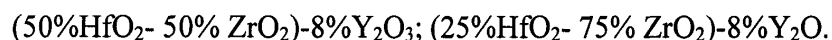
3) Отжиг порошка проводят при температуре 1850-1950°C в течение 5-7 ч с последующим охлаждением до 900°C со скоростью 150-200°C/мин.

Отжиг при температуре 1850-1950°C в течение 5-7 ч проводят для удаления межкристаллитной влаги, трансформации моноклинной фазы в тетрагональную и стабилизации тетрагональной фазы. При отжиге в течение времени менее 5 ч и при температуре ниже 1850°C происходит не полный переход моноклинной фазы в тетрагональную, а при отжиге в течение более 7 ч при температуре более 1950°C происходит рост и укрупнение кристаллов тетрагональной фазы оксида гафния, что снижает их стабильность и приводит к распаду на моноклинную и кубическую фазы при охлаждении покрытий. Это приводит к уменьшению термической усталости покрытий. Охлаждение порошка после отжига до температуры 900°C со скоростью 150-200°C/мин проводят с целью сохранения структуры и фазового состава порошков оксид гафния-диоксид циркония, получаемых при отжиге, что достигается быстрым, в течение 1-1,5 мин, прохождением температурного диапазона, в котором возможен обратный переход из тетрагональной в моноклинную фазу.

При охлаждении со скоростью выше, чем 200°C/мин, образуемое количество моноклинной фазы не уменьшается, а при охлаждении со скоростью ниже, чем 150°C/мин количество моноклинной фазы увеличивается, что снижает термическую усталость покрытий на основе оксида гафния-диоксида циркония.

Пример

Получали порошки оксида гафния-диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия следующих составов:



Исходные материалы, размером менее 5 мкм загружали в фарфоровый барабан и перемешивали в течение двух часов при скорости вращения 40 об/мин. Затем навески шихты, в количестве 200 г с добавлением 8% связующего компонента - спирта этилового марки А (ГОСТ 17299-78) помещали в барабаны гранулятора марки 03-03-01. Гранулирование проводили в течение 1,5-4 часов со скоростью вращения барабанов 30 об/мин, при угле наклона барабана 40°. В табл. 1 и на фиг. 1 приведен фракционный состав порошка -(50% HfO_2 -50% ZrO_2)-8% Y_2O_3 после гранулирования.

Таблица 1. Фракционный состав порошка - (50% HfO_2 -50% ZrO_2)-8% Y_2O_3 после гранулирования

Способ гранулирования порошка при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 30 об/мин и угле наклона 40°	Процентное соотношение фракционный состав порошка - (50% HfO_2 - 50% ZrO_2)-8% Y_2O_3 после гранулирования.,мкм				
	0-20	20-50	50-63	63-80	80-100
в течение 1,5 ч	37	32	25	6	-
в течение 2 ч	40	24	30	5	1
в течение 2,5 ч	23	26	36	10	5
в течение 3 ч	8	22	53	11	6
в течение 3,5 ч	5	26	60	4	5
в течение 4 ч	3	19	43	21	14

На фиг. 1 приведено влияние времени процесса гранулирования на содержание различных фракций в продуктах обработки порошка (50% HfO_2 -50% ZrO_2)-8% Y_2O_3 : 1 - фракция 0-20 мкм; 2 - фракция 20-50 мкм; 3 - фракция 50-63 мкм; 4 - фракция 63-80 мкм; 5 - фракция 80- 100 мкм.

На фиг. 2 приведена морфология частиц порошка (50% HfO_2 -50% ZrO_2)-8% Y_2O_3 после гранулирования ($\times 300$).

Затем полученные конгломераты помещали в алундовые лодочки, которые устанавливали в сушильном шкафу СНОЛ 3,5/300. Сушку связующего проводили при температуре 125°C в течение 1,1 ч. Операцию спекания проводили при 1300°C в течение 6 ч. Морфология порошка после операции отжига приведена на фиг. 3

На фиг. 3 приведена морфология частиц порошка (50% HfO_2 -50% ZrO_2)-8% Y_2O_3 после операции спекания ($\times 300$).

После проведения операции спекания проводили дробление материала. Дробление материала осуществляли на шаровой мельнице МБЛ -1 с использованием в качестве размольных тел стальных шаров. Операцию отсева проводили с использованием воздушного классификатора для выделения фракции - 50-63 мкм. После отсева порошок фракцией от 50 до 63 мкм вводили в струю плазменного распылителя (плазматрон F4 фирмы Плазма-Техник, Швейцария) и производили их распыление в стальной цилиндр длиной 1 м, в камере установки VPS (вакуумного напыления) заполненный аргоном. Порошок закалялся из расплавленного состояния в 5-10% водном растворе соляной кислоты при температуре раствора 80-100°C. Мощность плазменной струи изменяли от 20 до 60 кВт (фиг. 4). Степень сфероидизации определяли по форм-фактору частиц (степень несферичности, значение 1 - соответствует сфере) методом оптической металлографии. Максимальная степень сфероидизации соответствует мощности плазменной струи 40 Квт (фиг. 4).

На фиг. 4 показана зависимость изменения форм-фактора порошка - (50% HfO_2 -50% ZrO_2)-8% Y_2O_3 в зависимости от мощности плазматрона.

На фиг. 5 приведена морфология частиц порошка порошка (50% HfO_2 -50% ZrO_2)-8% Y_2O_3 после пропускания через плазму ($\times 500$).

Затем порошок помещали в алундовые тигли марки ПД-КВПТ и проводили отжиг в печи фирмы "Набер" (ФРГ) в течение 5-7 ч при температуре 1850-1950°C. После окончания операции отжига нагревательные элементы печи отключались и в рабочее пространство печи подавали аргон марки А комнатной температуры, в количестве, обеспечивающем снижение температуры до 900°C со скоростью от 150 до 200°C/мин. При достижении температуры 900°C подачу газа прекращали и охлаждение порошка дальше до комнатной температуры происходило вместе с печью. Фазовый состав порошков после операции отжига приведен в табл. 2. Из порошков каждого состава наносились покрытия на 5 групп по 5 образцов в каждой. Для получения сравнительных данных параллельно проводили нанесение покрытий из порошка, полученного по способу, описанному в прототипе. Фазовый состав порошков и покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3. Количественное содержание фаз определяли на сканирующем электронном микроскопе "Nanolab-7".

Таблица 2. Фазовый состав порошков частично стабилизированного оксида гафния и плазменных покрытий из них

Состав материала	Содержание фаз, мас. %		
	моноклинная	тетрагональная	кубическая
HfO_2 -25 мас.% Y_2O_3	3,6/-	93,3/90,4	3.1/9,6
(50% HfO_2 - 50% ZrO_2)-8% Y_2O	2,3/1,2	96,5/97,9	1,2/0,9
(25% HfO_2 - 75% ZrO_2)-8% Y_2O .	1,9/-	98,1/99,3	-/0,7

*- Фазовый состав порошков/ плазменных покрытий из них.

Нанесение покрытий проводили на комплексе оборудования плазменного напыления покрытий фирмы "Плазма-Техник", включающем компьютерный пульт управления режимами нанесения покрытий, роботом для перемещения плазмотрона, столом для крепления напыляемых образцов.

Покрытия наносили на торцевую поверхность дисковых образцов из сплава ЖС-32 диаметром 30 мм и толщиной 10 мм. Перед нанесением слоя керамического покрытия толщиной 0,40 мм наносили подслоу NiCrAlY толщиной 0,10 мм методом плазменного напыления в динамическом вакууме.

Слой керамического покрытия из частично стабилизированного оксидом иттрия оксида гафния наносили в режиме: напряжение дуги- 70 В, ток дуги -750 А, дистанция напыления - 110 мм, расход аргона - 40 л/мин, расход водорода - 9 л/мин, расход порошка -2,5 кг/ч, расход транспортирующего газа (аргона) - 8 л/мин.

Слой керамического покрытия из частично стабилизированного оксидом иттрия оксида гафния-диоксида циркония наносили в режиме: напряжение дуги- 60 В, ток дуги -700 А, дистанция напыления - 100 мм, расход аргона - 50 л/мин, расход водорода - 8 л/мин, расход порошка - 2,0 кг/ч, расход транспортирующего газа (аргона) - 8 л/мин. После нанесения покрытий проводили испытания на стойкость к термоциклированию и на прочностные характеристики. Сравнительные данные испытаний покрытий, полученных по прототипу и предлагаемому способу приведены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние химического состава $\text{HfO}_2 - \text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ на стойкость к термоциклированию и на прочностные характеристики

Химический состав материала	Метод получения порошка	Количеством термоциклов	Прочность сцепления, МПа
$\text{HfO}_2-15 \text{ мас.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$	прототип -	910	34,1
$(50\% \text{HfO}_2- 50\% \text{ZrO}_2)- 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$		1216	40,5
$(25\% \text{HfO}_2- 75\% \text{ZrO}_2)- 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$	-	1271	42,6

Прочность сцепления определяли на отрывной машине "Instron". Количественные оценки параметров определялись как усредненные по пяти измерениям. Покрытия подвергались циклическому тестированию в печи при температуре 1300°C. Температура в печи замерялась платиновой термопарой и поддерживалась в пределах 1300±10°C. Цикл состоял из нагрева в течение 10 мин, выдержке при 1300°C в течение 60 мин и 60-ти минутном охлаждении до 300°C. В течение каждых 10 циклов образцы извлекались из печи для проверки, когда температура опускалась до 300°C. Испытания продолжались до разрушения керамического покрытия, за которое принимали формирование трещины, видимой невооруженным взглядом. В печи устанавливалась среда, имитирующая условия в камере сгорания газовой турбины, среда-продукты сгорания дизельного топлива, содержащего 1% серы и добавки 8·10⁻⁴%, синтетической морской соли ASTM 665-135(соль Na₂SO₄-3,6% PbSO₄ 5 мг·см⁻²).

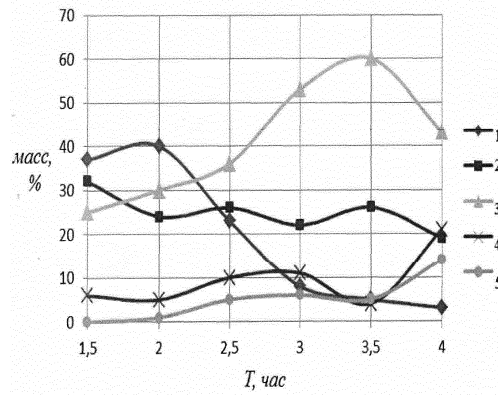
Данные по термостойкости и прочности сцепления покрытий, полученные по прототипу и предлагаемому изобретению, приведены в табл. 3.

Как видно и табл. 3 покрытия, напыленные из порошков (25% HfO_2 -75% ZrO_2), полученные по технологии разработанной авторами выдерживают в 1,4 раза больше циклов нагрев-охлаждение (циклическому тестированию в печи при температуре 1300°C), чем покрытие, полученное из порошка $\text{HfO}_2 - 25\% \text{Y}_2\text{O}_3$, изготовленного согласно технологии прототипа, при этом прочность сцепления покрытий возрастает в 1,25 раза.

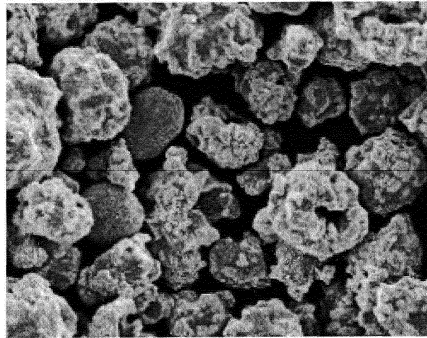
Таким образом предложенный способ позволяет повысить термостойкость теплозащитных покрытий и обеспечивает повышенную прочность сцепления, что приводит к более длительной защите подложки от воздействий высоких температур.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

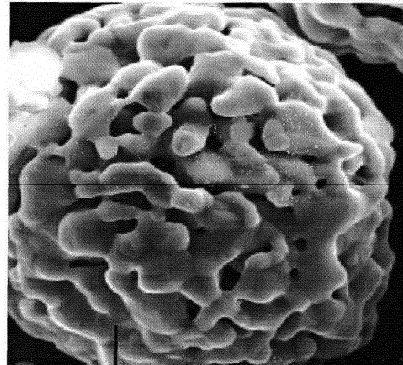
Способ получения керамического порошка, включающий перемешивание основного оксида и стабилизирующего оксида, представляющего собой оксид иттрия, введение 8 мас.% легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 30 об/мин и угле наклона 40°, сушку при температуре 125°C для удаления связующего, спекание, дробление, рассев порошка, распыление порошка в плазме, закалку расплавленного порошка в 4-11% водном растворе соляной кислоты при температуре раствора 70-100°C и отжиг порошка с последующим охлаждением, причем распыление порошка в плазме и закалку проводят в заполненной аргоном камере при атмосферном давлении, отличающийся тем, что в качестве основного оксида используют композицию оксид гафния-диоксид циркония, гранулирование порошка производят в течение 3,0-3,5 ч, отжиг порошка проводят при температуре 1850-1950°C в течение 5-7 ч с последующим охлаждением до 900°C со скоростью 150-200°C/мин, а мощность плазменного распылителя составляет 40 кВт.



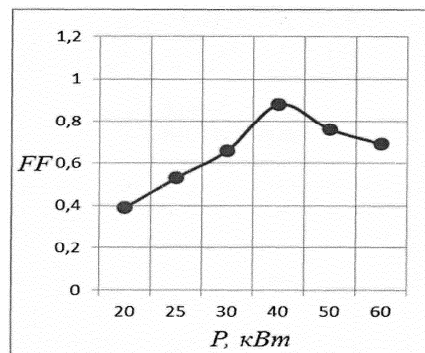
Фиг. 1



Фиг. 2

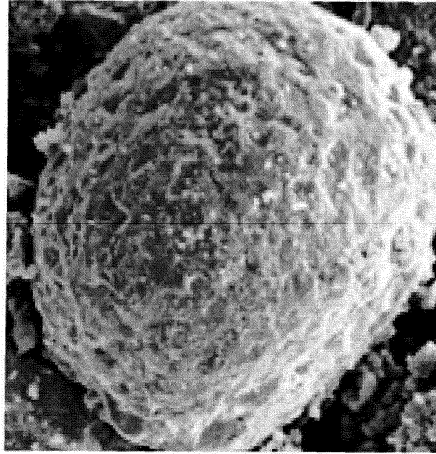


Фиг. 3



Фиг. 4

033973



Фиг. 5

