

Даний винахід стосується створення керамічних порошків і, зокрема, порошків із діоксид цирконію, і процесу виготовлення керамічних порошків з високою однорідністю хімічного складу.

Стабілізовані порошки із діоксиду цирконію широко використовуються у створенні термостабільних і зносостійких покриттів деталей, що піддаються дії не тільки дуже високих температур під час експлуатації, але також дії температур навколишнього середовища. Добре відомим недоліком такого покриття є те, що при циклічній зміні температури між високою і низькою воно зазнає кристалічного фазового перетворення між тетрагональною структурою, що є стабільною при підвищених температурах, і моноклінною, що є стабільною при кімнатній температурі. Об'ємні зміни кристалічних фаз, що супроводжують такий перехід, погіршують фізичну цілісність покриття з діоксиду цирконію. Існує ще одна фаза діоксиду цирконію - кубічна, що є стабільною при температурах вище температури переходу моноклінної структури в тетрагональну, проте у зв'язку з тим, що при переході із кубічної структури в тетрагональну відбуваються дуже невеликі (якщо вони взагалі мають місце) зміни об'єму, то таку кубічну фазу в тім, що стосується даного винаходу, розглядають як форму тетрагональної фази і не роблять різниці між ними.

Для вирішення проблем, пов'язаних із цілісністю покриття із діоксиду цирконію і зумовлених змінами кристалічних фаз, у порошкових покриттях звичайно використовують стабілізований діоксид цирконію. Стабілізація може досягатися шляхом введення ряду добавок, що гальмують перетворення кристалічної фази із тетрагональної в моноклінну при охолодженні. До числа таких добавок належать стабілізаційні оксиди, такі, як оксид кальцію, оксид магнію, оксид ітрію, оксид церію, оксид гафнію й оксиди рідкісноземельних металів.

Стабілізовані покриття із діоксиду цирконію широко використовуються для створення зносостійких покриттів на поверхнях або термобар'єрних покриттів. Такі покриття звичайно наносять шляхом полуменового напилювання або плазмового напилювання.

Найбільш поширений процес виробництва стабілізованих порошків із діоксиду цирконію описаний у патенті США №4,450,184 (Longo et al.). Згідно з цим процесом водну суспензію, що містить суміш діоксиду цирконію і стабілізуючих матеріалів, подають у розпорошувальну сушарку для утворення сухих пористих часток. Пористі частки розплавляють у гомогенні порожнисті структури за допомогою плазмового або полуменового розпорошувача, який розплавляє і сплавляє компоненти таким чином, що на його виході отримують стабілізовані частки діоксиду цирконію. Шляхом термічного напилювання цих порожнистих сфер створюють пористі й зносостійкі покриття. Проте запропонований у зазначеному патенті процес не дозволяє забезпечувати високий ступінь однорідності складу покриття.

У патенті США №5,418,015 (Jackson et al.) описаний вихідний склад для термічного напилювання із стабілізованого діоксиду цирконію, змішаного з цирконом і добрим відповідним оксидом для утворення аморфного жаростійкого оксидного покриття. Проте такі продукти не мають необхідного рівня розмірної однорідності і гомогенності складу, достатніх для одержання покриттів з гарними термобар'єрними властивостями для високотемпературних застосувань. Але в дійсності це є так лише частково, оскільки існують численні можливості для варіацій в отримуваних покриттях через варіювання розмірами часток у вихідному матеріалі, конструкцією і/або формою полуменового або плазмового розпорошувача, тиском подавання вихідного матеріалу і т.д.

Інший процес одержання стабілізованого діоксиду цирконію передбачає спікання змішаних порошкових компонентів, охолодження спеченої маси і роздрібнювання її на частки. Ці частки у подальшому можуть використовуватися як вихідний матеріал для полуменового напилювання. Але цей процес не дозволяє забезпечувати достатньо високий для стабілізації рівень хімічної гомогенності, даючи продукт з широким діапазоном форм і розмірів часток.

Змішана кераміка на зразок стабілізованого діоксиду цирконію може одержуватися також за допомогою електросплавлення. Змішана кераміка, одержана шляхом сплавлення, є набагато більш однорідною, ніж змішані матеріали, одержані за допомогою процесів, описаних вище, оскільки вона є результатом повного плавлення компонентів. Проте потрібні у даному випадку компоненти важко піддаються плавленню і мають погані характеристики текучості через їхню високу густину і неправильну форму первинних часток, утворених шляхом роздрібнювання розплавленої маси. У зв'язку з цим, відомі сьогодні стабілізовані порошки з діоксиду цирконію, отримані шляхом електросплавлення, мають під час розпилювання високий відсоток нерозплавлених часток, що призводить до зниження продуктивності процесу і одержання покриттів із високим умістом такого нерозплавленого матеріалу. Нерозплавлені частки породжують в покритті напруги, зумовлені неоднорідною густиною покриття в самих нерозплавлених частках і навколо них. У результаті довговічність створеному таким чином покриття знижується особливо при експлуатації в умовах напружень.

Отже, незважаючи на досить розвинені сучасні технології у даній галузі, було б бажано одержувати керамічний порошок з високим рівнем хімічної і морфологічної однорідності, що дозволило би створювати з нього шляхом термічного напилювання довговічне покриття.

Даний винахід у першому його аспекті спрямований на створення порошку з діоксиду цирконію, призначеного, головним чином, для використання у термобар'єрних покриттях, що містять морфологічно і хімічно однорідний стабілізований діоксид цирконію у вигляді переважно сфероїдальних порожнистих часток.

Діоксид цирконію за даним винаходом є хімічно однорідним, тобто є, принаймні, на 90% чистим і на 96%(мас.) стабілізованим у тетрагональній кристалічній фазі. Запропонований діоксид цирконію є також морфологічно однорідним, тобто, принаймні, на 95%(об.) складається зі сфер розміром менше, ніж приблизно 200мкм. Ці сфери можуть бути незначною мірою деформованими, але в цілому мають правильну, сферичну, форму і не містять неправильних конфігурацій. Крім того, ці сфери у кращому варіанті є, принаймні, на 75% порожнистими. У кращому варіанті здійснення винаходу хімічно однорідний стабілізований діоксид цирконію піддають термообробці шляхом плазмового плавлення, в результаті чого одержують частки переважно сфероїдальної форми. У кращому варіанті стабілізований діоксид цирконію містить менше 1,0%(мас.) моноклінного діоксиду цирконію.

Даний винахід у кращому його аспекті спрямований на одержання придатного до термічного напилювання матеріалу у формі порожнистих сфер із діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, де зазначені

порожнисті сфери мають розмір менше ніж приблизно 200мкм і де оксид ітрію однорідно вбудовується у діоксид цирконію за допомогою електросплавлення перш ніж утворюються порожнисті сфери. У кращому варіанті діоксид цирконію містить менше 2,0%(мас.) моноклінного діоксиду цирконію, а порожнисті сфери утворені шляхом плазмового плавлення.

В іншому аспекті даний винахід спрямований на створення процесу виготовлення сфероїдизованого керамічного порошку, який включає у себе стадію приготування хімічно однорідного, стабілізованого діоксиду цирконію і стадію термообробки діоксиду цирконію для утворення з нього морфологічно однорідних порожнистих сфер. У кращому варіанті стабілізований керамічний матеріал складається переважно із діоксиду цирконію, стабілізованого у тетрагональній кристалічній фазі, з менш ніж 2,0%(мас.) умістом моноклінного діоксиду цирконію. У кращому варіанті стабілізований діоксид цирконію утворюють шляхом електросплавлення діоксиду цирконію стабілізуючого оксиду, а термообробку проводять у плазмовому або полуменовому розпорошувачу. Цей процес може включати у себе, крім того, стадію здрібнювання стабілізованих керамічних матеріалів до проведення термообробки.

Об'єктом даного винаходу є також процес створення шляхом термічного напилювання порошкового покриття, який включає у себе стадію приготування сировини із діоксиду цирконію, в котрій принаймні 96%(мас.) діоксиду цирконію стабілізовано в тетрагональній кристалічній фазі, і стадію плазмового плавлення сировини із діоксиду цирконію з утворенням з неї переважно порожнистих сфер. У кращому варіанті здійснення винаходу стабілізований діоксид цирконію одержують шляхом електросплавлення.

Відповідно до даного винаходу пропонується також процес нанесення термобар'єрного покриття на основу, який передбачає термічне напилювання покриття на основу, використовуючи як сировину придатний до напилювання матеріал, який містить діоксид цирконію, принаймні 96% якого стабілізовано в тетрагональній формі, і має переважно однорідну сферичну морфологію з розміром часток менше 200мкм і краще - менше 100мкм. Якщо із контексту не випливає іншого, то під розміром часток тут мається на увазі середньо-об'ємний розмір часток.

На Фіг.1-4 показані криві поелементного сканування добре спечених часток із наявних у продажу порошків стабілізованого діоксиду цирконію.

На Фіг.5 показані криві поелементного сканування порожнистої сфероїдизованої частки діоксиду цирконію, отриманої відповідно до даного винаходу.

Об'єктом винаходу є порошок із діоксиду цирконію з дуже однорідними хімічним складом і морфологією для термічного напилювання. Керамічний порошок для термічного напилювання у кращому варіанті здійснення винаходу має сфероїдизовану форму, а в ще кращому - сфероїдизовані частки порошку є практично порожнистими, що дозволяє їм швидше плавитися й утворювати, залежно від умов напилювання, густе покриття або покриття з однорідною поруватістю. У найкращому варіанті здійснення винаходу порошок із діоксиду цирконію для термічного напилювання містить, принаймні, 90%(об.) діоксиду цирконію і при цьому, принаймні, 96%(мас.) діоксиду цирконію стабілізовано в тетрагональній формі за допомогою стабілізуючого оксиду. У кращому варіанті принаймні 98%(мас.) діоксиду цирконію стабілізовано в тетрагональній формі, а в ще кращому - принаймні 99%(мас.) діоксиду цирконію стабілізовано в тетрагональній формі.

Сировина із діоксиду цирконію, використовувана відповідно до даного винаходу, стабілізована такими оксидами, як оксид ітрію, оксид кальцію, оксид церію, оксид гафнію, оксид магнію, оксид рідкісноземельного металу та ін., або ж їх комбінацією. Для досягнення високої хімічної однорідності сировини зі стабілізованого діоксиду цирконію стабілізуючий оксид у кращому варіанті сплавляють з діоксидом цирконію шляхом електросплавлення. Кількість стабілізуючого оксиду при цьому може варіювати в залежності від бажаного результату. Достатньою є така кількість стабілізуючого оксиду, яка практично стабілізує діоксид цирконію в тетрагональній кристалічній фазі. Бажано, щоб стабілізуючий оксид був цілком прореагований з діоксидом цирконію і вбудований в його кристалічну структуру так, щоб рентгенографічний аналіз не виявляв суттєвої кількості (не більше 4%) моноклінного діоксиду цирконію. Кількість наявного стабілізуючого оксиду може досягати 10%(мас), проте деякі стабілізатори є ефективними при менших рівнях. Наприклад, для стабілізації діоксиду цирконію оксидом ітрію ефективна кількість останнього може складати від 1%(мас.) до 20%(мас), ефективна кількість оксиду магнію для цього становить від 2%(мас.) до 20%(мас), ефективна кількість оксиду кальцію - приблизно від 3% до 5%(мас), а ефективна кількість оксидів рідкісноземельних металів складає від 1%(мас.) до 60%(мас). Може застосовуватися також суміш стабілізуючих оксидів.

Стабілізуючий оксид, переважно оксид ітрію, об'єднують з діоксидом цирконію за допомогою електродугового сплавлення в діапазоні температур, приблизно, від 2750°C до 2950°C в умовах цілковитого розплавлення компонентів, тобто при температурі вище температури фазового переходу, завдяки чому практично весь діоксид цирконію є в тетрагональній кристалічній фазі. Після охолодження до кімнатної температури стабілізуючий оксид підтримує цей тетрагональний стан також на рівнях нижче нормальної температури переходу. Для підсилення цього ефекту розплавлений матеріал різко охолоджують водою або повітрям таким чином, що потік розплаву розпадається на потік крапель, і в результаті одержують дрібні частки стабілізованого діоксиду цирконію з дуже гомогенним хімічним складом. Процес різкого охолодження розплаву діоксиду цирконію зі стабілізуючим оксидом, при якому швидка кристалізація сприяє стабілізації тетрагональної структури діоксиду цирконію, описаний у патенті США №5,651,925, включеному тут в усій його повноті шляхом посилання. Отримані таким чином дрібні частки стабілізованого діоксиду цирконію піддають подальшому здрібненню. Звичайно ці дрібні частки розмелюють до розміру менше ніж, приблизно, 5мкм, у кращому варіанті - до розміру менше ніж, приблизно, 2мкм, а в ще кращому - до розміру приблизно 0,5мкм. Після цього дрібні частки стабілізованого діоксиду цирконію піддають розпилювальному сушінню і збирають у вигляді агломерованих часток. Хоча стадія агломерації не є суттєвою для здійснення даного винаходу, все ж вона дозволяє одержувати розміри часток, більш прийнятні для подальшої термообробки стабілізованого діоксиду цирконію, що більш докладно розглянуто нижче.

Агломеровані частки піддають подальшій термообробці з метою одержання практично порожнистих сфер з однорідною морфологією. Особливо підходящим для цього процесом термообробки є плазмове плавлення,

при якому частки плавляться разом у полум'ї плазми і накопичуються у вигляді дрібного порошку, що має високий рівень хімічної і морфологічної однорідності. При цьому утворюються, головним чином, порожнисті сфери стабілізованого діоксиду цирконію, які в кращому варіанті містять менше ніж приблизно 4%(мас), краще - менше ніж приблизно 2%(мас), а ще краще - менше ніж приблизно 1%(мас.) моноклінного діоксиду цирконію. У кращому варіанті частки у формі практично порожнистих сфер мають розмір менше ніж приблизно 200мкм, краще - менше ніж приблизно 100мкм, і ще краще - менше ніж приблизно 75мкм.

Авторами було виявлено, що практично порожнисті сфери сировинного стабілізованого діоксиду цирконію мають високий рівень хімічної і морфологічної однорідності і містять принаймні 96%(мас), у кращому варіанті - принаймні 98%(мас), а в ще кращому - принаймні 99%(мас.) діоксиду цирконію в стабілізованій тетрагональній кристалічній фазі. Таким чином, сфероїдизовані порошки для термічного напилювання відповідно до даного винаходу утворюють більш стабільні і довговічні покриття завдяки високому рівню хімічної однорідності, зумовленої електросплавленням діоксиду цирконію й стабілізуючого оксиду, що практично стабілізує діоксид цирконію. Сфероїдизовані частки стабілізованого діоксиду цирконію легше плавляться завдяки їхній порожнистій морфології і повноті реакції стабілізатора з діоксидом цирконію. Створенні шляхом напилювання ці покриття мають добре передбачувану густину, що лежить у діапазоні від високої густини до контрольованої пористості, залежно від умов напилювання.

Для одержання довговічних покриттів із діоксиду цирконію шляхом термічного напилювання критичне значення має однорідна стабілізація тетрагональної кристалічної фази діоксиду цирконію. Авторами було показано, що порівняно з продажними порошками діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, сфероїдизований порошок із діоксиду цирконію відповідно до даного винаходу демонструє істотне вбудовування оксиду ітрію в діоксид цирконію. У Таблиці I наведено порівняння порошку діоксиду цирконію відповідно до даного винаходу з продажними порошками стабілізованого діоксиду цирконію в тому, що стосується об'ємного відсоткового вмісту кожної кристалічної фази за даними рентгеноструктурного аналізу (XRD).

Таблиця I

Приклад	Тетрагон.* ZrO ₂ , %(об.)	Моноклін. ZrO ₂ , %(об.)	Y ₂ O ₃ , %(об.)
PF	100	0,0	-
PX	88,3	11,7	-
ST	98,9	1,1	-
M1	95,6	4,4	-
M2	89,4	10,6	-

* Містить як кубічний, так і тетрагональний діоксид цирконію.

PF: порошок діоксиду цирконію відповідно до даного винаходу.

PX: порошок марки PRAXAIR ZRO™ виробництва фірми Praxair, Inc., Danbury, Connecticut (м. Денбери, шт. Конектикут).

ST: матеріал STARK YZ виробництва фірми H.C. Stark GmbH.

M1: матеріал METCO 204NS-G виробництва фірми Sulzer Metco, The Coatings Co., Westbury, NY (м. Уестбери, шт. Нью-Йорк).

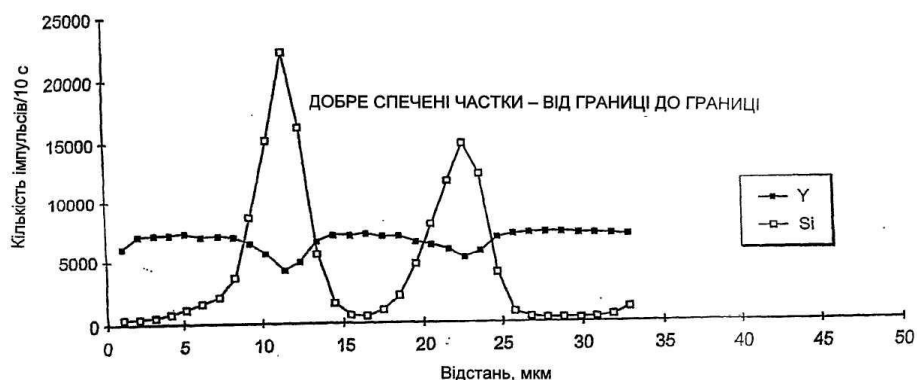
M2: матеріал METCO 204 виробництва фірми Sulzer Metco.

Хоча рентгеноструктурний аналіз не показав наявності сегрегованого оксиду ітрію у жодному зі зразків, саме сегрегація моноклінного діоксиду цирконію визначає, чи є діоксид цирконію практично стабілізованим у тетрагональній кристалічній фазі. Криві поелементного сканування часток прикладів PX, ST, M1 і M2, показані на Фіг.1-4, дозволяють визначати склад цих часток. На Фіг.1 криві поелементного сканування від границі до границі добре спечених часток прикладу PX показують, що проаналізовані частки не є однорідними за складом, оскільки на їхній кривій ітрію спостерігається пік. Отже, хоча рентгеноструктурний аналіз не виявив сегрегації ітрію, поелементне сканування свідчило про те, що оксид ітрію не цілком сплавився з діоксидом цирконію і, отже, хімічний склад цих зразків не був достатньо однорідним. Пік на кривій кремнію додатково підтверджує, що дана частка також не є хімічно і морфологічно однорідною. На Фіг.2 поелементне сканування від границі до границі добре спечених часток прикладу ST також демонструє наявність коливань концентрації ітрію і тому свідчить про неоднорідність даної частки. На Фіг.3 криві поелементного сканування добре спечених часток прикладу M1 знову показують коливання концентрації ітрію, засвідчуючи її хімічну неоднорідність. На Фіг.4 криві поелементного сканування добре спечених часток прикладу M2 також вказують коливання концентрації ітрію і, отже, хімічну неоднорідність частки.

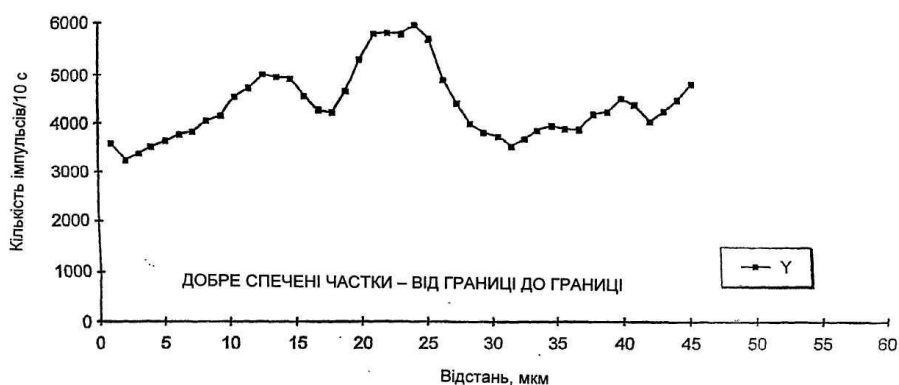
Шляхом електросплавлення стабілізуючого оксиду ітрію з діоксидом цирконію одержують стабілізований діоксид цирконію з відносно однорідним складом. Подальша термообробка плазмовим сплавленням дає морфологічну однорідність практично порожнистих сфер. Несподівано висока хімічна і морфологічна однорідність порожнистих сфер за даним винаходом, підтверджена поелементним скануванням зразків із прикладу PF, ілюстрована на Фіг.5. Тут практично плоска крива концентрації ітрію ясно показує, що в даному матеріалі відбулося повне плавлення і повторне затвердіння з утворенням хімічно однорідних сфер. Крім того, практично плоскі криві концентрації кремнію і заліза ілюструють морфологічну однорідність даних сфер.

Таким чином, хоча сфероїдизований порошок із діоксиду цирконію відповідно до даного винаходу своїм зовнішнім виглядом є схожим з продажними порошками стабілізованого діоксиду цирконію, його частки мають більш високу хімічну і морфологічну однорідність, важливу для термічного напилювання. У свою чергу, хімічна і морфологічна однорідність порошку дозволяє шляхом його термічного напилювання одержувати покриття дуже високої довговічності.

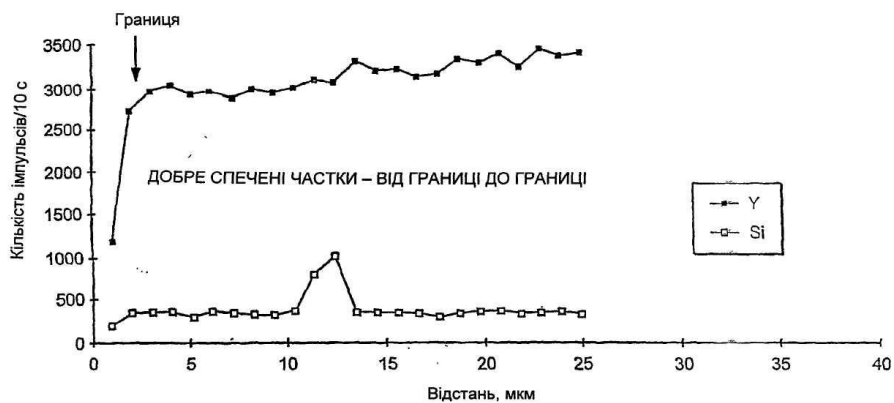
Цілком зрозуміло, що описаний вище базовий варіант здійснення винаходу не виключає інших варіантів його здійснення з різноманітними змінами і доповненнями, які можуть бути зроблені фахівцями в даній галузі, не виходячи за рамки ідеї та об'єму винаходу.



Фіг. 1.



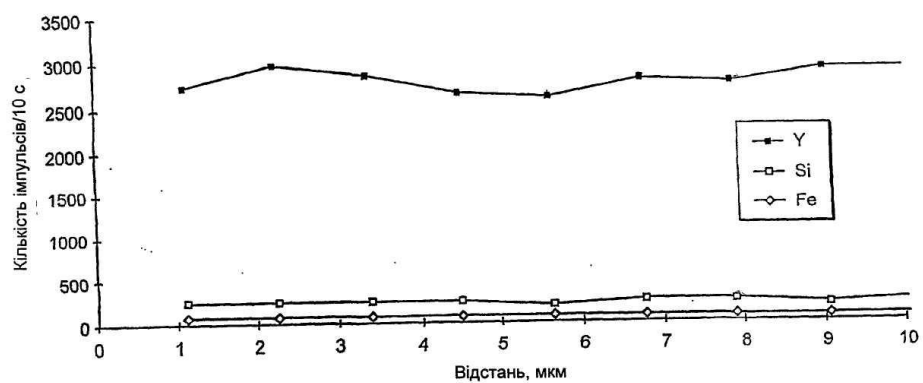
Фіг. 2.



Фіг. 3.



Фіг. 4.



Фіг. 5.