

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00876

(22) Data de depozit: 09/12/2019

(41) Data publicării cererii:
30/06/2021 BOPi nr. 6/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUIŢEI NR.102, PANTELIMON, IF,
RO

(72) Inventatori:
• PITICESCU RADU ROBERT,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155,
BL.21, SC. C, ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

• CORBAN MIRCEA, CALEA CRÂNGAȘI
NR. 22, BL. 46, SC. A, AP. 14, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SOBETKII ARCADII, STR.MAGNOLIEI,
NR. 101, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• MANOLIU VICTOR, BD.ION MIHALACHE
NR.42-52, BL.35B, SC.D, ET.4, AP.132,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• BOȚAN MIHAI, STR. TUDOR
VLADIMIRESCU NR.174, GALAȚI, GL, RO

(54) ARHITECTURĂ MULTISTRAT DIN CERAMICĂ AVANSAȚĂ
PENTRU ACOPERIRI CU ROL DE BARIERĂ TERMICĂ
OBTINUTE PRIN DEPUNERE FIZICĂ ÎN VID CU FLUX
DE ELECTRONI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o arhitectură multistrat din ceramică, utilizată pentru acoperiri protectoare cu rol de barieră termică, obținută prin depunere fizică în vid cu flux de electroni, arhitectura fiind formată din straturi succesive din materiale ceramice avansate în scopul reducerii coeficientului de transfer termic și al îmbunătățirii rezistenței la șoc termic în timpul utilizării acestora la temperaturi de minim 1250°C. Arhitectura multistrat conform invenției este constituit dintr-un prim strat constând din materialul de acroș NiCrAlY, un al doilea strat din ceramică 7YSZ, un al treilea strat din ceramică $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ și un al patrulea strat exterior din ceramică $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, straturile fiind obținute prin depunere fizică în vid avansat într-un sistem cu flux de electroni în care materialele de depus, sub formă de pulbere, sunt introduse în creuzete cu mișcare de carusel în jurul tunului de electroni, astfel încât depunerea straturilor succesive să fie realizată într-un proces continuu, fără a fi necesară oprirea sistemului pentru alimentarea fiecărui component, depunerea multistrat având o rezistență la

șoc termic caracterizată printr-un număr de peste 100 cicluri succesive de încălzire și răcire rapidă la temperaturi de minim 1200°C.

Revendicări: 2
Figuri: 3

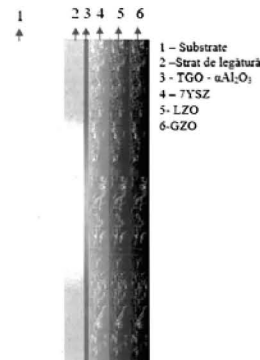
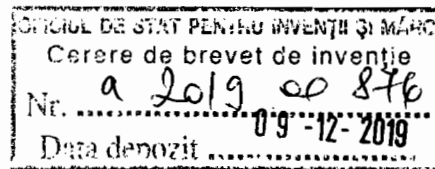


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Arhitectură multistrat din ceramică avansată pentru acoperiri cu rol de barieră termică obținute prin depunere fizică în vid cu flux de electroni

Invenția se referă la obținerea prin procedul de depuneri fizică în vid cu flux de electroni a unor acoperiri protectoare cu rol de barieră termică (TBC), având o arhitectură formată din straturi succesive din materiale ceramice avansate, în scopul reducerii coeficientului de transfer termic și al îmbunătățirii rezistenței la șoc termic în timpul utilizării la temperaturi de minim 1250°C.

Tehnologiile aeronautice actuale necesită materiale care să funcționeze în condiții de siguranță la variații extreme de temperatură, stres mecanic și coroziune. Pentru a satisface aceste cerințe, în prezent structurile metalice care sunt supuse unor astfel de condiții sunt acoperite cu materiale ceramice avansate prin diferite procedee fizice.

În perioada 1970-1980 NASA a introdus pentru protecția paletelor de turbină acoperirile de tip barieră termică formate dintr-un prim strat de acroș pe bază de aliaj NiCrAlY și un al doilea strat din ceramică pe bază de oxid de zirconiu stabilizat cu 7-8 % gravimetrice oxid de ytriu (7YSZ), obținute prin sprayere în plasmă la presiune atmosferică [1]. Acoperirile ceramice realizate prin acest procedeu au o bună aderență dar temperatura de lucru este limitată de tranzițiile de fază cubic-tetragonal [2] și de structura poroasă a acoperirilor. Pentru a asigura o stabilitate termică mai bună s-a propus utilizarea metodei de depunere fizică în vid avansat cu ajutorul fluxului de electroni (EB-PVD), care asigură obținerea de acoperiri pe bază de oxid de zirconiu stabilizat cu oxid de ytriu cu structură columnară având caracteristici mecanice și termice superioare celor realizate prin sprayere în plasmă [3].

Cu toate progresele realizate, utilizarea acoperirilor pe bază de oxid de zirconiu stabilizat este limitată de apariția transformărilor de fază la creșterea temperaturii de lucru și de coeficientul de conductivitate termică relativ ridicat, fiind necesare straturi cu grosimi mari pentru a asigura funcționarea ca barieră termică. O soluție propusă pentru a elimina aceste deficiențe constă în utilizarea de materiale ceramice emergente din clasa zirconaților de lantanide a căror structură cristalină este stabilă până la temperaturi în jur de 2300°C și având o conductivitate termică mult mai mică decât ceramica oxidică tradițională. Aceste proprietăți favorabile aplicațiilor TBC sunt explicate prin structura de tip piroclor $A_2B_2O_7$ în care poziția A este ocupată de ionii de lantanide cu sarcini pozitive 3^+ sau 2^+ iar poziția B este ocupată de ionii Zr cu sarcina 4^+ . De exemplu

conductivitatea $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ și $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ la 1000°C este cuprinsă între 1,2...1,6 W/m·K față de 2.3 W/ m·K pentru materialul standard actual 7YSZ [4]. Acoperiri pe bază de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cu structură piroclor au fost obținute prin procedeul EB-PVD pe substraturi de aliaje refractare utilizând pulberi de aliaje Ni(Co)CrAlY pentru obținerea stratului de acroș [5]. Proprietățile de rezistență la șoc termic ale acestor acoperiri nu au fost studiate pentru acest tip de arhitecturi.

Pentru a îmbunătăți rezistența la șoc termic și a reduce grosimea barierelor termice, prezenta invenție se referă la utilizarea unor arhitecturi multistrat care asigură trecerea gradată de la substratul metalic ce trebuie protejat la stratul ceramic superior cu stabilitate termică ridicată și conductivitate termică redusă, primul strat constând din materialul de acroș NiCrAlY, al doilea strat din ceramică 7YSZ, al treilea strat din ceramică $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ iar stratul exterior din ceramică $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, conform figurii 1. Obținerea acestor arhitecturi de barieră termică se realizează prin depunere fizică în vid avansat într-un sistem cu flux de electroni în care materialele de depus sub formă de pulbere sunt introduse în creuzete cu mișcare de carusel în jurul tunului de electroni, astfel încât depunerea straturilor succesive să fie realizată într-un proces continuu, fără a fi necesară oprirea sistemului pentru alimentarea fiecărui component. Grosimea fiecărui strat poate fi măsurată și reglată cu ajutorul unui senzor comercial cuarț amplasat în apropierea substratului și care măsoară cantitatea din fiecare material depus funcție de densitatea teoretică a materialului. Verificarea rezistenței la șoc termic se face prin încălzire rapidă (sub 2 minute) de la temperatura camerei la temperatura de testare (1200°C), menținerea epruvetei pe acest palier de temperatură timp de 3-4 minute după care este răcită forțat cu aer la temperatura ambiantă, sub presiune (~ 9 bari) timp de 1 minut.

Tabelul 1 prezintă compoziția chimică a pulberilor de acroș, 7YSZ, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ și $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ utilizate.

Figurile atașate reprezintă:

Figura 1 prezintă arhitectura proiectată a depunerilor cu rol de barieră termică.

Figura 2 prezintă schema instalației cu flux de electroni utilizată

Figura 3 prezintă microscopia electronică de baleiaj în secțiune a unei arhitecturi depuse.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției fără ca acesta să limiteze utilizarea acestui procedeu în domeniul tehnic propus.

Exemplul 1.

Pulberile de aliaj de acroș NiCrAlY, 7YSZ, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ și $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ având compoziția chimică din tabelul 1 sunt alimentate în cele patru creuzete de grafit dens introduse în lăcașurile de cupru răcite cu apă ale unui sistem carusel care se rotește în jurul sursei generatoare de fascicolul de electroni (figura 1a), gradul de umplere maxim fiind de 80% din volumul creuzetului. Substraturile sub formă de placă sau bară din aliaj refracta NIMONIC 80A pe care se depune bariera termică sunt curățate de urmele de substanțe organice cu alcool într-o baie cu ultrasonare, apoi sunt montate în lăcașul rotativ de prindere situat deasupra creuzetelor cu materialul de depus (figura 1b), care poate fi preîncălzit cu ajutorul unui dispozitiv mobil cu lămpi de infrarosu (figura 1c). Se închide ușa frontală de etanșare a instalației și se pornesc pompele de vid. După ce vidul atinge o valoare de cca. 10^{-6} torr se pornește alimentarea tunului de electroni și se începe depunerea stratului de acroș prin topirea și evaporarea pulberii de NiCrAlY din primul creuzet cu ajutorul fluxului de electroni focalizat pe suprafața pulberii din creuzet. După consumarea acestuia, se rotește caruselul de creuzete și se trece la depunerea primului strat ceramic prin topirea și evapoarea în flux de electroni a pulberii 7YSZ. Se rotește din nou caruselul de creuzete și se depune al doilea strat ceramic prin topirea și evaporarea în flux de electroni a pulberii de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Se rotește apoi caruselul de creuzete și se depune stratul ceramic exterior prin topirea și evaporarea pulberii în flux de electroni a de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. După terminarea operației de depunere se opresc pompele de vid, se ventilează instalație pâna când presiunea din interior ajunge la presiunea atmosferică și se dezassemblează substraturile acoperite din dispozitivul de prindere. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) în secțiune din figura 3 evidențiază cele 4 straturi de material depuse. Verificarea rezistenței la șoc termic evidențiază că arhitectura depusă pe substrat de aliaj refractar comercial NIMONIC 80 rezistă fără desprindere și degradare la un număr de cel puțin 100 cicluri de încălzire și răcire la temperatura de testare de 1200°C .

Bibliografie

1. R.A.Miller, Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions, J. Thermal Spray Technology 6(1), 35 (1997)
2. Sakuma, T., "Microstructural aspects on the cubic-tetragonal transformation in zirconia", Key Engineering Materials, Vol. 153-154, 75-96 (1998)
3. US Patent 6,342,278 B1, Jan.29, 2002
4. P.C. Patnaik, X. Huang, J. Singh, State of the Art and Future Trends in the Development of Thermal Barrier Coating Systems, NATO Unclassified Report, 01 May 2006
5. US Patent 6,117,560, Sep. 12, 2000



6

Tabelul 1. Caracteristicile pulberilor de acroș, 7YSZ, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ și $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ utilizate.

Pulbere	Compozitie	Alte caracteristici
Pulbere acroș NiCrAlY AMPERIT 413.006	Cr 22%, Al 10%, Y 1%, Ni rest la 100%	Obținută prin atomizare in gaz
Pulbere ceramică 7YSZ AMPERIT827.006	ZrO_2 93%, Y_2O_3 7%	Granulație 140-45 μm
Pulbere $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	La_2O_3 57%, ZrO_2 41-43%	Granulație 120-30 μm
Pulbere $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Gd_2O_3 60%, ZrO_2 38-40%	Granulație 140-45 μm



Revendicări:

1. Arhitecturi multistrat depusă pe substrat de aliaj comercial refractar NIMONIC, cu stabilitate termică ridicată și conductivitate termică redusă, primul strat constând din materialul de acroș NiCrAlY, al doilea strat din ceramică 7YSZ, al treilea strat din ceramică $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ iar stratul exterior din ceramică $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, având o rezistență la șoc termic de minim 100 cicluri de încălzire și răcire rapidă la temperatura de testare de 1200°C , grosimea fiecărui strat fiind măsurată și reglată cu ajutorul unui senzor comercial cuarț amplasat în apropierea substratului și care măsoară cantitatea din fiecare material depus funcție de densitatea teoretică a materialului.
2. Procedeu de obținere a arhitecturilor de la revendicarea 1 prin depunere fizică de vapori în vid avansat într-un sistem cu flux de electroni în care materialele de depus sub formă de pulbere sunt introduse în creuzete cu mișcare de carusel, în jurul tunului de electroni, astfel încât depunerea straturilor succesive să fie realizată într-un proces continuu, fără a fi necesară oprirea sistemului pentru alimentarea fiecărui component.

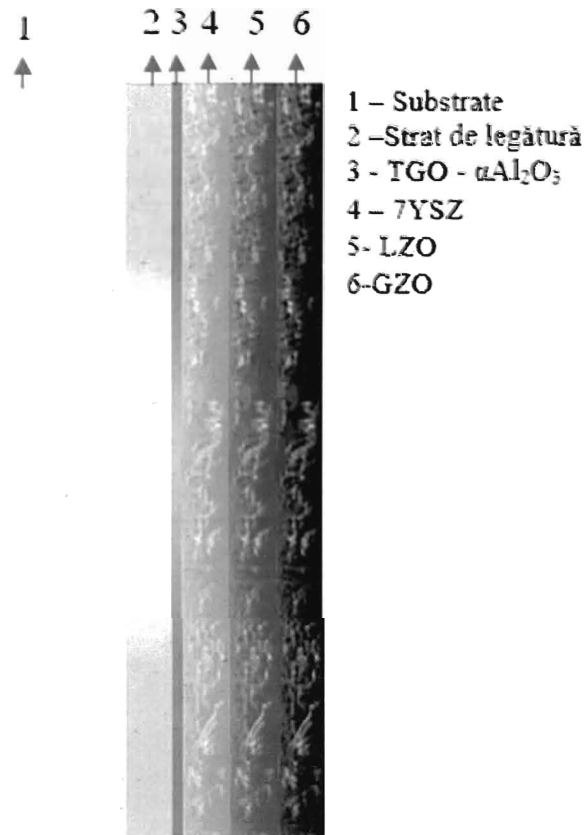


Figura 1. Arhitectura proiectată a depunerilor cu rol de barieră termică

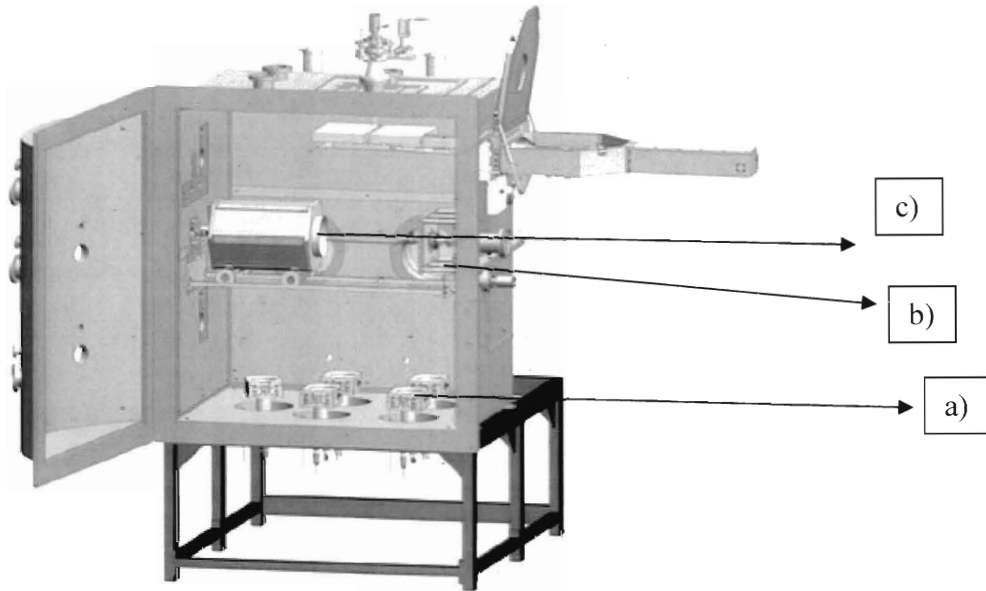


Figura 2. Schema instalației cu flux de electroni utilizată

a) Sursa de electroni; b) dispozitiv fixare substraturi; c) sistem mobil de încălzire substraturi

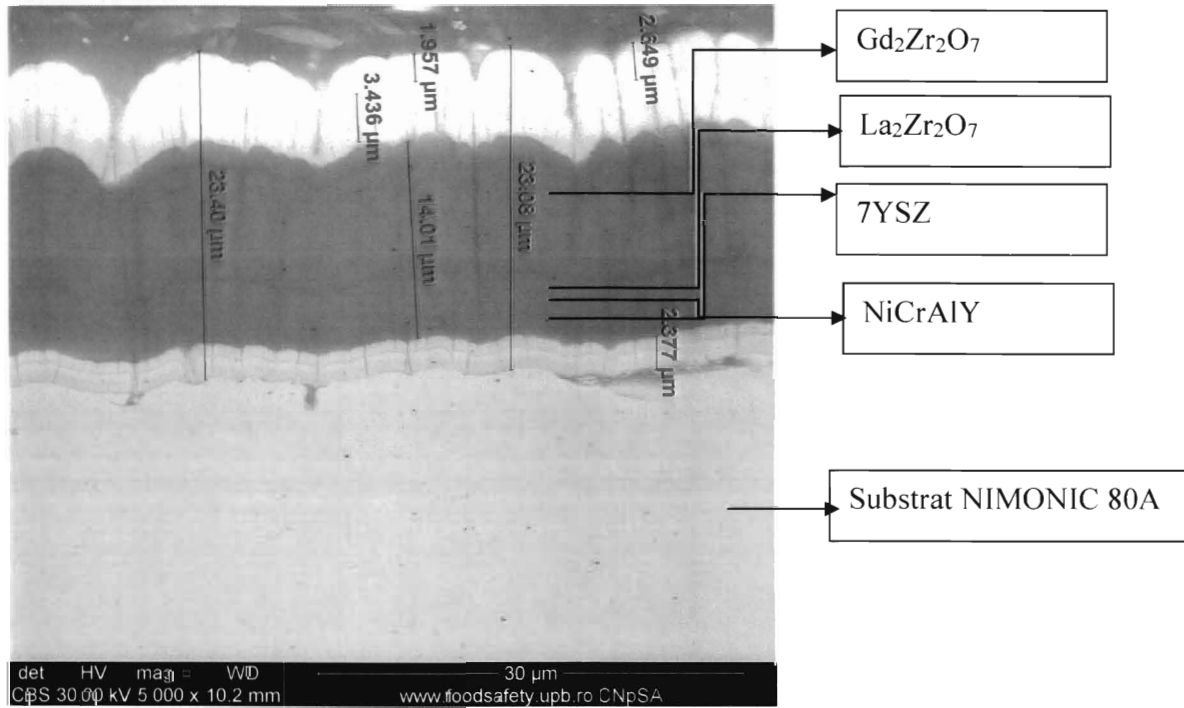


Figura 3. Microscopia electronică de baleiaj în secțiune a unei arhitecturi depuse.