

Винахід відноситься до області композиційних матеріалів, застосовуваних для одержання на металевих підкладках функціонально градієнтних покриттів із зовнішнім керамічним шаром, призначених, насамперед, для теплового захисту, захисту від окислення, корозії, ерозії та зносу деталей сучасних енергетичних установок, наприклад, газових турбін або двигунів внутрішнього згоряння.

В останні 10 - 15 років удосконалення захисних покриттів відбувалося у напрямку створення заданого (функціонального) градієнта складу і структури покриття від підкладки до верхнього шару. Характерними прикладами цих покриттів можуть бути теплозахисні покриття, осаджувані на металеві поверхні з дискретним (шаровим) змінюванням складу по товщині покриття із зовнішнім керамічним шаром. Подібні градієнтні покриття одержують у декілька стадій, використовуючи різні вихідні матеріали (метали, сплави, кераміки) і відповідні технологічні процеси.

Патент США № 4,401,697 від 30 серпня 1983 (Т. Е. Strangman) описує трьохшарове термобар'єрне покриття, що складається зі зв'язуючого шару жаро- і корозійностійкого сплаву типу MCrAlY товщиною 25 - 250 мкм, верхнього керамічного шару зі стабілізованого оксиду ZrO_2 із стовпчастою структурою та проміжного шару Al_2O_3 товщиною 0,25 - 2,5 мкм. Металевий зв'язуючий шар сплаву MCrAlY , наприклад, 18 ваг.% Cr, 23 ваг.% Co, 12,5 ваг.% Al, 0,3 ваг.% Y, інше Ni, осаджують на металеву поверхню деталі шляхом електронно-променевого випаровування зливка вказаного складу. Потім поверхню обробляють механічно (наприклад, за допомогою мікрокульок), деталь відпалюють і повторно розташовують у вакуумній камері. Керамічне покриття одержують електронно-променевим випаровуванням керамічного зливка стабілізованого оксиду ZrO_2 . Тонкий шар Al_2O_3 формують у процесі відпалювання у кисеньвміщуючій атмосфері. Цей шар забезпечує хорошу адгезію на міжфазній поверхні $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ і сповільнює окислення поверхні MCrAlY в умовах високотемпературної експлуатації покриття.

В патенті США № 4,676,994 від 30 червня 1987р. (R. E. Demaray) рекомендовано чотиришарове покриття, що складається зі зв'язуючого шару типу MCrAlY , тонкого керамічного шару Al_2O_3 і верхнього двохшарового покриття зі стабілізованого оксиду ZrO_2 . Зв'язуючий шар MCrAlY товщиною приблизно 120 мкм одержують будь-яким металургійним методом, переважно електронно-променевим випаровуванням металевого зливка. Після відповідної механічної обробки поверхні мікрокульками деталь розташовують у вакуумній печі з тиском приблизно 2×10^{-4} мм рт. ст., нагрівають до 980°C і витримують близько 10 хв. В результаті на поверхні MCrAlY формується шар, що містить Al_2O_3 товщиною 1,0 - 2,0 мкм. Потім у вакуумі 10^{-4} мм рт.ст. електронним променем випаровують керамічний злилок ZrO_2 і осаджують щільний ($\approx 94\%$) шар ZrO_2 товщиною приблизно 50 мкм. Після цього вводять кисень у камеру і при тиску 5×10^{-1} - 1×10^{-3} мм рт.ст. завершують осадження менш щільного, із стовпчастою структурою, верхнього шару ZrO_2 товщиною приблизно 100 мкм. Цей шар має більш низьку теплопровідність і задовільну механічну релаксаційну здатність.

Патент США № 4,880,614 від 14 листопада 1989 (Т. Е. Strangman і ін.) описує термобар'єрне покриття, що складається з п'яти шарів. Перший шар на підкладці представляють дифузійні алюмініди, одержувані одним із відомих способів. Другий шар - сплав типу MCrAlY , осаджуваний за допомогою електронно-променевого випаровування або інших методів. Третій - тонкий шар високочистого альфа - Al_2O_3 , одержуваний хімічним осадженням (CVD). Четвертий - керамічний шар із стовпчастою структурою зі стабілізованого ZrO_2 або інших керамік, осаджуваний за допомогою електронно-променевого випаровування. П'ятий - твердий, щільний, глянцевої зовнішній шар кераміки одержують, наприклад, лазерним оплавленням торців стовпчастих кристалів для підвищення опору ерозії.

Шар дифузійних алюмінідів і шар MCrAlY покликані підвищити опір окисленню й корозії термобар'єрних покриттів і, отже, збільшити строк служби деталі з покриттям.

В Європейському патенті EP 0814178A1 (D. S. Rickerby) описано термобар'єрне покриття, що складається із семи шарів. Перший шар представляє поверхню суперсплаву на основі нікелю або кобальту, збагачену металом платинової групи, переважно платиною. Його одержують електроосадженням шару платини товщиною 5 - 8 мкм і подальшим дифузійним відпалюванням при температурі у інтервалі $800 - 1200^\circ\text{C}$. Другий, зв'язуючий шар, складається зі сплаву, що містить алюміній у кількості 5 - 40 ваг.%. Наприклад, MCrAlY або алюмініди нікелю й кобальту. Зв'язуючий шар MCrAlY осаджують вакуумно-плазмовим способом. Третій і четвертий шари представляють відповідно збагачений платиною (або іншим металом платинової групи) зв'язуючий шар і шар алюмініду платини (або іншого алюмініду). Ці шари одержують електроосадженням платини або іншого металу платинової групи на поверхню зв'язуючого шару і подальшим відпалюванням в інтервалі температур $1000 - 1200^\circ\text{C}$. П'ятий, шостий і сьомий шари представляють відповідно тонкий шар у-фази, яка збагачена платиною, тонкий шар чистого оксиду алюмінію і верхній керамічний шар стабілізованого ітрієм оксиду цирконію зі стовпчастою структурою, їх одержують, використовуючи термічний цикл електронно-променевого випаровування й осадження кераміки з введенням кисню у вакуумну камеру.

Патент США № 5,891,267 від 6 квітня 1999 р. (J. C. Schaeffer і ін.) пропонує чотиришарове покриття. Перший шар одержують карбідизацією поверхні виробу із суперсплавів, що містять карбідоутворюючі елементи: Mo, W, Re, Ta, Ti, Cr, Hf, Zr. Карбідизацію здійснюють у стандартних пічах у суміші водню та метану при зниженому тиску й температурі $900 - 1200^\circ\text{C}$ протягом 1 - 4 годин. Насичений вуглецем шар має товщину до 100 мкм і містить 25 - 75 об.% карбідів. Далі слідує другий шар: багатий алюмінієм зв'язуючий шар із дифузійного алюмініду або сплаву MCrAlY , одержуваний відомими методами. Третій тонкий шар Al_2O_3 і четвертий керамічний шар ZrO_2 - (6 - 8) ваг.% Y_2O_3 зі стовпчастою структурою також одержують відомими методами, переважно фізичним осадженням пари.

Характерною особливістю приведених вище прикладів патентів, також як і багатьох інших не названих патентів, є технологічна багаторічність одержання градієнтних захисних покриттів, яка обумовлена необхідністю застосування 2, 3 і більш технологічних процесів і відповідного обладнання, а також проміжних обробок поверхні шарів між стадіями і, як слідство, пов'язана з великими енерговитратами і великою тривалістю всього технологічного циклу. При технологічній багаторічності знижується ймовірність повної повторюваності заданого складу й структури, тобто якості покриттів, внаслідок можливого відхилення від норми технологічних параметрів в одній з ланок довгого технологічного ланцюжка. Не можна вважати

оптимальними технологіями одержання покриттів такі, що створюють плоскі міжфазні поверхні між металевими та керамічними шарами. Більш переважні, з точки зору працездатності керамічних шарів, плавні переходи від металу до кераміки.

На основі викладеного напрошується висновок, що подальше удосконалення методів одержання багатошарових градієнтних захисних покриттів слід здійснювати у напрямку скорочення числа різнорідних технологічних стадій з одночасним формуванням плавного переходу між шарами, насамперед, на міжфазних поверхнях метал/кераміка.

Найбільш близьке до винаходу, що пропонується, і тому взятє за прототип рішення викладено у патенті України № 17473 від 19.07.1999 р. (Б. А. Мовчан і ін.) (аналог - патент США № 5,834,070 від 10.11.1988 р.). Тут запропонований композиційний зливоч для одержання шляхом випаровування функціонально градієнтного покриття із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці, що має керамічну основу ($ZrO_2(Y_2O_3)$) і розміщену в її верхній частині вставку, виготовлену із суміші металів або сплавів і оксидів, що мають різну пружність пари при температурі випаровування. За цим винаходом градієнтну перехідну зону покриття між поверхнею зв'язуючого шару і верхнім керамічним шаром із $ZrO_2(Y_2O_3)$ одержують електронно-променевим випаровуванням указанного керамічного зливка $ZrO_2(Y_2O_3)$ з розташованою на його верхньому торці металокерамічною вставкою (таблеткою) із суміші металів і оксидів із різною пружністю пари при температурі випаровування вставки. Цією сумішшю може бути, наприклад, система $Al-Al_2O_3-ZrO_2$ або $Al-Al_2O_3-Pt-ZrO_2$. Пружність пари компонентів вставки при температурі випаровування максимальна для алюмінію і мінімальна для оксиду цирконію, тобто зменшується у послідовності $Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow ZrO_2$. Тому першим починає випаровуватись алюміній, потім підключається випаровування оксиду алюмінію і на заключній стадії випаровується оксид цирконію таблетки з безперервним переходом до випаровування оксиду цирконію зливка. В результаті, у процесі конденсації формується градієнтна перехідна зона товщиною 3-5 мкм між металевою поверхнею (зв'язуючим шаром) і керамічним покриттям $ZrO_2(Y_2O_3)$, що складається з окремих мікрошарів, наприклад, $AlAl$, Al_2O_3 , $Al_2O_3-ZrO_2$. Слід відзначити, що конденсація парового потоку таблетки відбувається, як правило, на поверхні попередньо підігрітого до температур вище температури плавлення алюмінію ($660^\circ C$). Тому перші порції алюмінію конденсуються на поверхні у вигляді дуже тонкого шару рідкої фази, яка взаємодіє з матеріалом поверхні підкладки, наприклад, зв'язуючого шару $MCrAlY$, і створює міцне з'єднання підкладки з перехідною градієнтною зоною.

Як було відзначено вище при описі прототипу, композиція "металокерамічна таблетка-керамічний зливоч" дозволяє одержувати градієнтну перехідну зону товщиною 3 - 5 мкм між металевою підкладкою (зв'язуючим шаром) і керамічним покриттям, склад і структуру якої визначає металокерамічна суміш (таблетка), яка фракційно випаровується при електронно-променевому нагріванні. Вимога фракційного випаровування металокерамічних сумішей накладає визначені обмеження на склад, структуру, а також товщину градієнтної перехідної зони. Крім того, викладений у прототипі підхід не дозволяє створювати необхідні градієнти складу і структури, як металевого зв'язуючого шару, так і верхнього керамічного шару.

В основу цього винаходу поставлена задача вдосконалити композиційний зливоч, за рахунок змінювання його конструкції, для одержання шляхом випаровування функціонально градієнтного покриття із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці у процесі здійснення одностадійного процесу осадження покриття.

Поставлена задача вирішена тим, що запропонований композиційний зливоч для одержання шляхом випаровування функціонально градієнтного покриття із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці, що має керамічну основу й розміщену в її верхній частині першу вставку, виготовлену із суміші металів або сплавів і оксидів, що мають різну пружність пари при температурі випаровування, у якому, за винаходом, керамічна основа зливка в залежності від потрібної будови градієнтного покриття містить у її верхній і/або середній і/або нижній частині щонайменше один додатковий фрагмент-вставку, склад якого відрізняється від згаданої першої вставки і який виготовлений з металевих і/або неметалевих матеріалів або їх сумішей.

Таке рішення, а саме добір і відповідне розміщення у керамічній основі композиційного зливка, переважно циліндричної форми, фрагментів-вставок із металевих і неметалевих матеріалів необхідних форм і розмірів, забезпечує при безперервному випаровуванні та подальшій конденсації парової фази на підкладці формування градієнтного багатошарового покриття заданого складу й структури.

Доцільно, щоб перша вставка й додаткові фрагменти-вставки, розміщені у верхній частині керамічної основи, були виготовлені з матеріалів, обраних, згідно з призначенням покриття, із групи, яка включає метали, сплави, інтерметаліди, силіциди, металокераміку, кераміку або органічні речовини, що мають температуру плавлення більш низьку, а пружність пари більш високу, ніж температура плавлення й пружність пари керамічної основи зливка, щоб при нагріванні композиційного зливка матеріал першої вставки й додаткових фрагментів-вставок, розміщених у верхній частині керамічної основи, випаровувався першим для формування на підкладці перехідних зв'язуючих шарів потрібного складу і структури.

Слід підкреслити позитивний вплив присутніх у фрагментах-вставках легкоплавких металів і сплавів, температура плавлення яких нижче температури попереднього підігрівання підкладки перед осадженням покриття. Тонка рідка плівка, що створюється на поверхні підкладки у початковий момент їх конденсації, розчиняє мікронерівності поверхні і, взаємодіючи з матеріалом підкладки, сприяє формуванню щільної структури контактної зони підкладка - зв'язуючий шар. Згаданий вибір матеріалів забезпечує оптимальну структуру та склад перехідних зв'язуючих шарів на підкладці.

Доцільно, щоб додаткові фрагменти-вставки, розміщені у середній і нижній частині керамічної основи, були виготовлені переважно з неметалевого матеріалу з тим, щоб матеріал цих фрагментів-вставок випаровувався та конденсувався одночасно з керамічною основою зливка, формуючи склад і структуру верхніх керамічних шарів градієнтного покриття.

В основу цього винаходу поставлена, зокрема, задача вдосконалити композиційний зливоч за рахунок змінювання його конструкції для одержання шляхом випаровування термобар'єрного функціонально градієнтного покриття із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці для здійснення одностадійного процесу осадження покриття.

Поставлена задача вирішена тим, що запропонований композиційний зливков для одержання шляхом випаровування функціонально градієнтного покриття із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці, що має керамічну основу й розміщену в її верхній частині першу вставку, виготовлену із суміші металів або сплавів і оксидів, що мають різну пружність пари при температурі випаровування, у якому, за винаходом, керамічна основа зливка виготовлена з частково або повністю стабілізованого ZrO_2 і в залежності від потрібної будови градієнтного покриття містить у її верхній і/або середній і/або нижній частині щонайменше один додатковий фрагмент-вставку, склад якого відрізняється від згаданої першої вставки і який виготовлений з металевих і/або неметалевих матеріалів або їх сумішей.

Керамічна основа зливка, виконана з ZrO_2 , що має низьку теплопровідність, визначає термобар'єрні властивості одержуваного градієнтного покриття, а наявність фрагментів - вставок із металевих і неметалевих матеріалів необхідних форм і розмірів, забезпечує при безперервному випаровуванні та подальшій конденсації парової фази на підкладці формування градієнтного багатшарового покриття заданого складу й структури.

Переважно, щоб, при виконанні керамічної основи зливка з ZrO_2 , перша вставка й додаткові фрагменти-вставки, розміщені у верхній частині керамічної основи, були виготовлені з матеріалу, обраного з групи, яка включає метали Al, Si, Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Y, Pt, Zr, Hf, сплави типу MCr і MCrAlY (де M = Fe, Ni, Co), інтерметаліди нікелю, кобальту, платини, силіциди хрому, органічні сполуки, що містять вуглець, кераміку Al_2O_3 , Cr_2O_3 , металокерамічні суміші типу M-Y- ZrO_2 , M-Y-Pt- ZrO_2 , M-Y- Al_2O_3 - ZrO_2 (де M = Al, Cr), керамічні суміші Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 .

Таке рішення сприяє формуванню оптимальної структури контактної зони підкладки - зв'язуючий шар, що забезпечує високу адгезію термобар'єрного покриття на основі ZrO_2 .

Переважно при цьому, щоб додаткові фрагменти-вставки, розміщені у середній і нижній частині керамічної основи, виготовлені з матеріалу, обраного з групи, яка включає оксиди Al_2O_3 , Y_2O_3 ; La_2O_3 ; CeO_2 ; HfO_2 ; SiO_2 і їх суміші.

Таке рішення дозволяє сформувати плавну перехідну зону між зв'язуючими металевими та верхніми керамічними шарами даного градієнтного покриття на основі ZrO_2 .

В основу цього винаходу поставлена, зокрема, задача вдосконалити композиційний зливков за рахунок змінювання його конструкції для одержання шляхом випаровування жаростійких і ерозійностійких функціонально градієнтних покриттів із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці для здійснення одностадійного процесу осадження покриття.

Поставлена задача вирішена тим, що запропонований інший варіант композиційного зливка для одержання шляхом випаровування функціонально градієнтного покриття із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці, що має керамічну основу й розміщену в її верхній частині першу вставку, виготовлену із суміші металів або сплавів і оксидів, що мають різну пружність пари при температурі випаровування, у якому, за винаходом, керамічна основа зливка виготовлена з Al_2O_3 і в залежності від потрібної будови градієнтного покриття містить у її верхній і/або середній і/або нижній частині щонайменше один додатковий фрагмент-вставку, склад якого відрізняється від згаданої першої вставки і який виготовлений з металевих і/або неметалевих матеріалів або їх сумішей.

Таке рішення забезпечує одержання не тільки жаростійких і ерозійностійких, але й твердих і зносостійких покриттів на основі Al_2O_3 .

Переважно, щоб при виконанні керамічної основи зливка з Al_2O_3 , перша вставка й додаткові фрагменти-вставки, розміщені у верхній частині керамічної основи, були виготовлені з матеріалу, обраного з групи, яка включає метали Sn, Al, Cu, Fe, Ni, Co, Cr, Y, сплави MCr і MCrAlY (де M = Sn, Cu, Fe, Ni, Co), інтерметаліди залізу, нікелю та кобальту, силіциди хрому, органічні сполуки, що містять вуглець, металокерамічні суміші M- Al_2O_3 , M-Ni- Al_2O_3 (де M = Sn, Al, Cr, Y, Fe, Cu), Sn-Cr- Al_2O_3 .

Саме таке рішення забезпечує у даному випадку одержання оптимальної структури контактної зони підкладки - зв'язуючий шар, що забезпечує високу адгезію жаростійких і ерозійностійких функціонально градієнтних покриттів на основі Al_2O_3 .

Переважно при цьому, щоб додаткові фрагменти-вставки, розміщені у середній і нижній частині керамічної основи, виготовлені з матеріалу, обраного з групи, яка включає оксиди Cr_2O_3 , MgO , SiO_2 ; ZrO_2 ; Y_2O_3 ; B_2O_3 .

Таке рішення дозволяє сформувати плавну перехідну зону між зв'язуючими металевими та верхніми керамічними шарами даного градієнтного покриття на основі Al_2O_3 .

В основу цього винаходу поставлена також задача вдосконалити композиційний зливков для одержання шляхом випаровування твердих і зносостійких функціонально градієнтних покриттів із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці за рахунок змінювання його конструкції для здійснення одностадійного процесу осадження покриття.

Поставлена задача вирішена тим, що запропоновано ще один, третій, варіант композиційного зливка для одержання шляхом випаровування функціонально градієнтного покриття із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці, що має керамічну основу й розміщену в її верхній частині першу вставку, виготовлену із суміші металів або сплавів і оксидів, що мають різну пружність пари при температурі випаровування, у якому, за винаходом, керамічна основа зливка виготовлена з карбіду титану TiC і в залежності від потрібної будови градієнтного покриття містить у її верхній і/або середній і/або нижній частині щонайменше один додатковий фрагмент-вставку, склад якого відрізняється від згаданої першої вставки і який виготовлений з металевих і/або неметалевих матеріалів або їх сумішей.

Переважно, щоб, при виконанні керамічної основи зливка з TiC, перша вставка й додаткові фрагменти-вставки, розміщені у верхній частині керамічної основи, були виготовлені з матеріалу, обраного з групи, яка включає метали Sn, Al, Cu, Fe, Ni, Co, Cr, сплави MCr, MCrAl (де M = Sn, Cu, Fe, Ni, Co), NiCo, органічні сполуки, що містять вуглець, металокерамічні суміші Co-TiC; Ni-TiC, Cr-Co-TiC, Cr-Ni-TiC, Sn-Cr-Ni (Co) -TiC; Sn-Cr-Ti-TiC.

В даному випадку саме таке рішення забезпечує одержання оптимальної структури контактної зони

підкладка - зв'язуючий шар, що забезпечує високу адгезію жаростійких і ерозійностійких функціонально градієнтних покриттів на основі TiC.

Переважно при цьому, щоб додаткові фрагменти-вставки, розміщені у середній і нижній частині керамічної основи, були виготовлені з матеріалу, обраного з групи, яка включає ZrC, HfC, Cr₃C₂; TiB₂ і їх суміші.

Таке рішення дозволяє сформувати плавну перехідну зону між зв'язуючими металевими та верхніми керамічними шарами даного градієнтного покриття на основі TiC.

Указана вище задача вдосконалити композиційний зливков для одержання шляхом випаровування твердих і зносостійких функціонально градієнтних покриттів із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці вирішена також тим, що запропонований ще один, четвертий, варіант композиційного зливка для одержання шляхом випаровування функціонально градієнтного покриття із зовнішнім керамічним шаром на металевій підкладці, що має керамічну основу й розміщену в її верхній частині першу вставку, виготовлену із суміші металів або сплавів і оксидів, що мають різну пружність пари при температурі випаровування, у якому, за винаходом, керамічна основа зливка виготовлена з дибориду титану TiB₄ і в залежності від потрібної будови градієнтного покриття містить у її верхній і/або середній і/або нижній частині щонайменше один додатковий фрагмент-вставку, склад якого відрізняється від згаданої першої вставки і який виготовлений із металевих і/або неметалевих матеріалів або їх сумішей.

У цьому випадку переважно, щоб перша вставка й додаткові фрагменти-вставки, розміщені у верхній частині керамічної основи, виготовлені з матеріалу, обраного з групи, яка включає метали Sn, Al, Si, Cu, Fe, Ni, Co, Cr, Y, сплави MCr (де M = Sn, Cu, Fe, Ni, Co), силіциди кобальту, органічні сполуки, що містять вуглець, металокерамічні суміші Cr-TiB₂, Sn-TiB₂; Y-TiB₂, Sn-Cr-TiB₂; Sn-Ti-TiB₂.

В даному випадку саме таке рішення забезпечує одержання оптимальної структури контактної зони підкладка - зв'язуючий шар, що забезпечує високу адгезію жаростійких і ерозійностійких функціонально градієнтних покриттів на основі TiB₂.

Переважно при цьому, щоб додаткові фрагменти-вставки, розміщені у середній і нижній частині керамічної основи, виготовлені з матеріалу, обраного з групи, яка включає ZrB₂; TiC, ZrC, HfC і їх суміші.

Таке рішення дозволяє сформувати плавну перехідну зону між зв'язуючими металевими та верхніми керамічними шарами даного градієнтного покриття на основі TiB₂.

Формування верхнього шару зі складної багатофазної кераміки досягається розміщенням у нижній частині зливка, яка контактує з охолоджуваною поверхнею тигля або механізмом переміщення зливка, вставки з неметалевих матеріалів у широкому діапазоні температур плавлення та пружності пари. Вставка випаровується останньою і завершує формування градієнтного покриття, зокрема, її склад і умови конденсації визначають ступінь шорсткості поверхні покриття.

Ідентичність форми, розмірів, внутрішньої будови та складу композиційних злиwkів для даного типу покриттів, обумовлена технологічною простотою та прецизійністю їх виготовлення традиційними металургійними методами, насамперед методами порошкової металургії, при постійних оптимальних параметрах випаровування та конденсації, забезпечує високий рівень повторюваності складу структури та властивостей градієнтних покриттів.

Технічна суть і принцип винаходу пояснюються на прикладах його втілення з посиланнями на рисунки, що додаються, де

Фіг.1 представляє схему будови композиційного зливка.

Фіг.2. представляє схему будови композиційного зливка C₁₄H₁₀/(NiCr)Al/ZrO₂(Y₂O₃) (a) і розподіл основних елементів по перерізу градієнтного теплозахисного покриття, одержаного його випаровуванням, після вакуумного відпалу при 1050°C протягом 2-х годин (b).

Фіг.3. представляє схему будови композиційного зливка MCrAlY/13Al-0,2Y-2 Al₂O₃- 84,8ZrO₂/ ZrO₂(Y₂O₃) (a) і розподіл основних елементів по перерізу градієнтного теплозахисного покриття, одержаного його випаровуванням (b).

Фіг.4. представляє схему будови композиційного зливка CeO₂/ZrO₂(7 Y₂O₃) (a) і розподіл основних елементів по перерізу градієнтного теплозахисного покриття, одержаного його випаровуванням (b).

Фіг.5. представляє схему будови композиційного зливка 48Sn-52Cr/ Al₂O₃/MgO (a) і розподіл основних елементів по перерізу захисного покриття, одержаного його випаровуванням (b).

Фіг.6. представляє схему будови композиційного зливка 10Al-90Co/TiC/TiB₂ (a) і розподіл основних елементів по перерізу твердого покриття, одержаного його випаровуванням (b).

Керамічна основа зливка 1 (Фіг.1) переважно у вигляді циліндра, має ряд внутрішніх порожнин, у яких розташовані фрагменти-вставки 2 - 7 із металевих і неметалевих матеріалів. У верхній частині розташовані фрагменти-вставки 2, 3 і 4 у середній і нижній - 5, 6 і 7. Як відзначалось раніше, залежно від призначення градієнтного покриття матеріалом основи композиційного зливка можуть бути різні тугоплавкі сполуки: ZrO₂; Al₂O₃; TiC; TiB₂ та ін.

Фрагмент-вставка 2 має форму невеликого циліндричного зливка, виготовленого переважно з металевих матеріалів (металів, сплавів, інтерметалідів). Наприклад, при осадженні термобар'єрних покриттів, коли керамічна основа зливка 1 виготовлена з частково або повністю стабілізованого ZrO₂, матеріалом фрагмента - вставки 2, залежно від хімічного складу підкладки і потрібних властивостей покриття, можуть бути Al, Mi, Cr, R, MCrAlY, NiAl, (NiCr) Al, (Mn) Al, PtAl, Cr₃Si та ін. Для твердих, ерозійностійких і зносостійких покриттів керамічною основою зливка є Al₂O₃; TiC; TiB₂ або композиції на їх основі, а матеріалом фрагмента-вставки 2 можуть бути Sn, Al, Cu, Fe, Mi, Co, Cr, Y і їх сплави.

Техніка випаровування композиційного зливка за допомогою концентрованого джерела енергії, переважно електронного променя, подібна техніці випаровування звичайного керамічного зливка. Композиційний зливков розташовують у мідний водоохолоджуваний тигель. Нагрівання й випаровування починають із верхнього торця зливка та продовжують безперервно до повного випаровування зливка. Поверхню випаровування, як правило поверхню рідкої ванни, підтримують на постійному рівні, переміщуючи зливков угору за допомогою механізму переміщення. Для злиwkів невеликої висоти, приблизно 10 - 20мм, переміщення зливка не

обов'язково.

При нагріванні поверхні композиційного зливка фрагмент-вставка 2 випаровується першим і забезпечує формування металевого зв'язуючого шару (або шарів).

Фрагменти-вставки 3, один або декілька, у формі таблеток або стовпчиків розташовуються по колу кругом фрагмента - вставки 2, якщо є необхідним додатковий вплив на склад і структуру зв'язуючого шару, одержаного випаровуванням фрагмента - вставки 2.

При рівномірному нагріванні поверхні композиційного зливка фрагмент-вставка (або фрагменти-вставки) 3, залежно від складу й розташування по відношенню до поверхні зливка (див. Фіг.1), випаровується перед початком, одночасно або у кінці випаровування фрагмента - вставки 2, що, таким чином, дозволяє розширити діапазон регулювання складу і структури зв'язуючого шару.

За допомогою фрагментів - вставок 3 легко здійснити введення у зв'язуючий шар добавок таких елементів як Al, Si, Fe, Ni, Co, Cr, Mn, Y, Pt, Zr, Hf; кераміки Al_2O_3 і Cr_2O_3 , металокерамічних сумішей, а також сформувати додаткові шари. Наприклад, випарити фрагмент-вставку 2, осадити шар $MCrAlY$, а зверху його накрити шаром алюмініду нікелю або платини за допомогою випаровування фрагмента - вставки (фрагментів - вставок) 3 відповідного складу. Особливо слід виділити можливість початкового випаровування фрагмента - вставки (фрагментів - вставок) 3, що складаються з органічних сполук вуглецю, і формування шарів, що містять карбідні фази. Наприклад, випаровування антрацену $C_{14}H_{10}$, температура плавлення якого, як відомо, дорівнює $216^{\circ}C$, а температура кипіння $351^{\circ}C$.

Фрагмент-вставка 4 має форму таблетки, розташовується під фрагментом-вставкою 2 і випаровується після випаровування фрагментів - вставок 2 і 3. Він уводиться до складу композиційного зливка, якщо необхідно сформувати плавну перехідну зону між зв'язуючими металевими та верхніми керамічними шарами градієнтного покриття. Згідно з цим призначенням таблетка фрагмента-вставки 4, як правило, складається із сумішей металів і керамік або керамік. Наприклад, для термобар'єрних покриттів це - суміші типів метал-оксид або оксид-оксид: $Al-Y-ZrO_2$; $Al-Y-Pt-ZrO_2$; $Al-Y-Al_2O_3-ZrO_2$; $Al_2O_3-Cr_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$.

Керамічні фрагменти-вставки 5, 6 і 7, які мають форму стовпчиків 5, циліндрів і конусів 6 або таблеток 7, вводять у керамічну основу зливка для змінювання складу та структури по товщині керамічного шару, який створюється у процесі випаровування та конденсації керамічної основи зливка. Насамперед із метою одержати шарові градієнтні склади та структури і, отже, відповідні фізико-механічні властивості: щільність, теплопровідність, твердість та ін.

Переваги запропонованого композиційного зливка ілюструють такі приклади.

Приклад 1.

Керамічний зливоч складався з керамічної основи $ZrO_2-7\% Y_2O_3$ діаметром 69мм, висотою 37мм і вагою ~500г, фрагмента 2 у вигляді таблетки інтерметаліду $(NiCr)Al$ діаметром 64мм висотою 3мм і вагою 40г, а також мав додатково фрагмент 3 у вигляді маленької таблетки антрацену ($C_{16}H_{10}$) вагою 0,5г. Зливоч був розташований у мідний водоохолоджуваний тигель із механізмом переміщення зливка по мірі його випаровування.

Осадження парового потоку здійснювали безпосередньо на поверхню зразка нікелевого сплаву, що містить 26ваг.% Cr і 15ваг.% W. Зразки мали форму дисків діаметром 12мм і товщиною 3мм. Вони закріплювались на поверхні тримача зразків діаметром 60мм і довжиною 100мм, приєднаного до горизонтального валу, що обертається під час осадження покриттів з швидкістю 250б/хв. Відстань від поверхні зразків до поверхні випаровування зливків дорівнювала 300мм. Осадження парового потоку здійснювали безпосередньо на поверхню зразка нікелевого сплаву, що містить 26ваг.% Cr і 15ваг.% W. Температура попереднього підігрівання зразка, здійснюваного електронним променем, становила $1000^{\circ}C$. Потужність електронного променя для випаровування композиційного зливка дорівнювала ~32,0кВт. Швидкість конденсації парового потоку на поверхні зразка дорівнювала 5 мкм/хв, відповідно.

Випаровування композиційного зливка при безперервному електронно-променевому нагріванні відбувалось у такій послідовності:

антрацен→інтерметалід→кераміка.

У процесі випаровування й конденсації на нагрітій підкладці відбувалася дисоціація антрацену зі створенням на поверхні конденсації тонкого шару вуглецю, який взаємодіє з карбідоутворюючими елементами підкладки (W, Cr), і зв'язуючого шару інтерметаліду, збагаченого хромом.

На фіг.2а,б показана схема композиційного зливка варіанта 1 – 2 – 3 і розподіл основних елементів по перерізу градієнтного теплозахисного покриття після вакуумного відпалу зразка з покриттям при $1050^{\circ}C$ протягом 2 годин. Звертає увагу присутність трьох концентраційних піків (указані стрілками) на кривих розподілу W і Cr у перехідній зоні підкладки/покриття, яка містить вуглець. Як показали додаткові металографічні дослідження, піки вольфраму та хрому відповідають карбідам вольфраму та хрому, що утворилися в матриці сплаву в результаті взаємодії плівки вуглецю з підкладкою. Пік хрому праворуч відповідає карбіду хрому, що утворився у результаті взаємодії вуглецю із зоною багатого хромом зв'язуючого шару $(Ni, Cr)Al$. Між цим піком хрому і зовнішнім керамічним шаром розташований шар інтерметаліду $NiAl$ з 5 – 6ваг.% хрому товщиною приблизно 10мкм. Таким чином, зв'язуючий шар у цьому прикладі загальною товщиною приблизно 15мкм складається з двох шарів: шару, що містить карбіди W і Cr, і шару інтерметаліду з 5 – 6ваг.% Cr.

Підвищуючи масу фрагментів 2 і 3 і варіюючи температуру осадження покриття та подальшого відпалу можна збільшити загальну товщину подібного зв'язуючого шару у декілька разів.

Приклад 2.

Композиційний зливоч складався з керамічної основи $ZrO_2-7\text{вес.}\% Y_2O_3$ діаметром 69мм, висотою 45мм і вагою ~500г; фрагмента 2 у вигляді невеликого зливка $MCrAlY$ (20ваг.% Co, 20ваг.% Cr, 12ваг.% Al, 0,2ваг.% Y, решта Ni) діаметром 64мм, висотою 9мм, вагою 120г і фрагмента 4 у вигляді металокерамічної таблетки 13ваг.% Al – 0,2ваг.% Y – 2ваг.% Al_2O_3 – 84,8ваг.% ZrO_2 діаметром 45мм, висотою 3 мм і вагою ~16г. Осадження покриття здійснювали безпосередньо на поверхню зразків сплаву Rene № 5.

На фіг.3а,b показана схема композиційного зливка варіанта 1 – 2 - 4 і розподіл основних елементів по перерізу градієнтного покриття після осадження.

Як можна бачити з фіг.3b, зв'язуючий шар складається з товстого прошарку (~30мкм) сплаву MgAlY і тонкого (~2,0мкм) прошарку інтерметаліду $(\text{Mg}, \text{Co})\text{Al}$ з приблизно 5ваг.% Cr , прилеглого до поверхні розділу метал/кераміка. Можна припустити, що Al_2O_3 із фрагмента 4 знаходиться у прошарку інтерметаліду у вигляді дисперсних часток.

Підвищуючи вміст Al у металокерамічній таблетці (фрагмент 4) з 13ваг.% до 20ваг.% можна у 1,5 - 1,6 рази збільшити ширину прошарку інтерметаліду $(\text{MgCo})\text{Al}$.

Приклад 3.

Композиційний зливкок складався з керамічної основи ZrO_2 -7ваг.% Y_2O_3 діаметром 69мм, висотою 37мм і вагою ~500г. Фрагменти 5 у вигляді трьох стовпчиків CeO_2 діаметром 6мм, довжиною 40мм і вагою 5,5г кожен були розташовані у центральній і нижній частинах зливка як показано схематично на фіг.4а. Відстань від верхнього торця зливка до першого стовпчика CeO_2 дорівнювала -12мм.

Умови випаровування та конденсації цього керамічного зливка аналогічні раніше наведеним прикладам.

На фіг.4b представлений розподіл основних елементів по перерізу керамічного шару товщиною 150мкм. Виразно видно три мікрочасти товщиною ~5,0мкм кожен, що містять 15ваг.% CeO_2 .

Композиційні зливки, що містять фрагменти 6, демонструють наступні приклади.

Приклад 4.

Композиційний зливкок складався з керамічної основи Al_2O_3 діаметром 69мм, висотою 18мм і вагою ~160г; фрагмента 2 у вигляді таблетки сплаву 10ваг.% Sn -90ваг.% Al діаметром 25мм, висотою 4мм і вагою 7г, а також фрагмента 6 у вигляді усіченого конуса з MgO з діаметром основи 35мм, висотою 12мм і вагою 30г.

Підкладки з Fe , Ti і Si розміром 35 x 5 x 2мм закріплювались на плоскій поверхні стаціонарного пристрою. Відстань від поверхні зразків до поверхні випаровування зливка дорівнювала 300мм. Температура попереднього підігрівання зразків, здійснювана електронним променем, дорівнювала 350°C. Випаровування композиційного зливка також здійснювалось електронним променем потужністю 20 - 25кВт. Середня швидкість конденсації парового потоку на підкладці була приблизно 3 + 4мкм/хв. Послідовність випаровування компонентів зливка така:

$\text{Sn} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgO}$.

На фіг.5а,b показана схема композиційного зливка варіанта 1 – 2 - 6 і розподіл основних елементів по перерізу градієнтного захисного покриття: на основі Al_2O_3 загальною товщиною ~100мкм, осадженого на підкладку з Ti .

Насамперед слід відзначити хорошу адгезію покриття по всім трьом варіантам підкладок: Fe , Ti , Si . Цей результат можна пояснити, подібно прикладу 1, активною взаємодією рідкого олова з поверхнею підкладки на початковому етапі формування покриття при температурі 350°C. В результаті між підкладкою та покриттям створюється градієнтна перехідна зона (зв'язуючий шар) товщиною 5 - 6мкм. Наступним є шар Al_2O_3 товщиною ~40мкм (не показаний на фіг.5b) і шар Al_2O_3 + MgO_2 товщиною приблизно 60мкм.

Варіюючи розмірні й вагові параметри керамічної основи зливка Al_2O_3 і фрагментів 2 і 6 можна у широких межах міняти склад, структуру та властивості наведеного вище захисного покриття на основі Al_2O_3 .

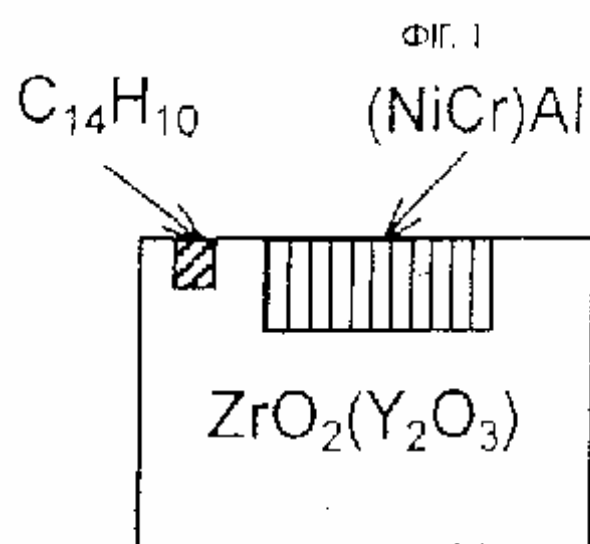
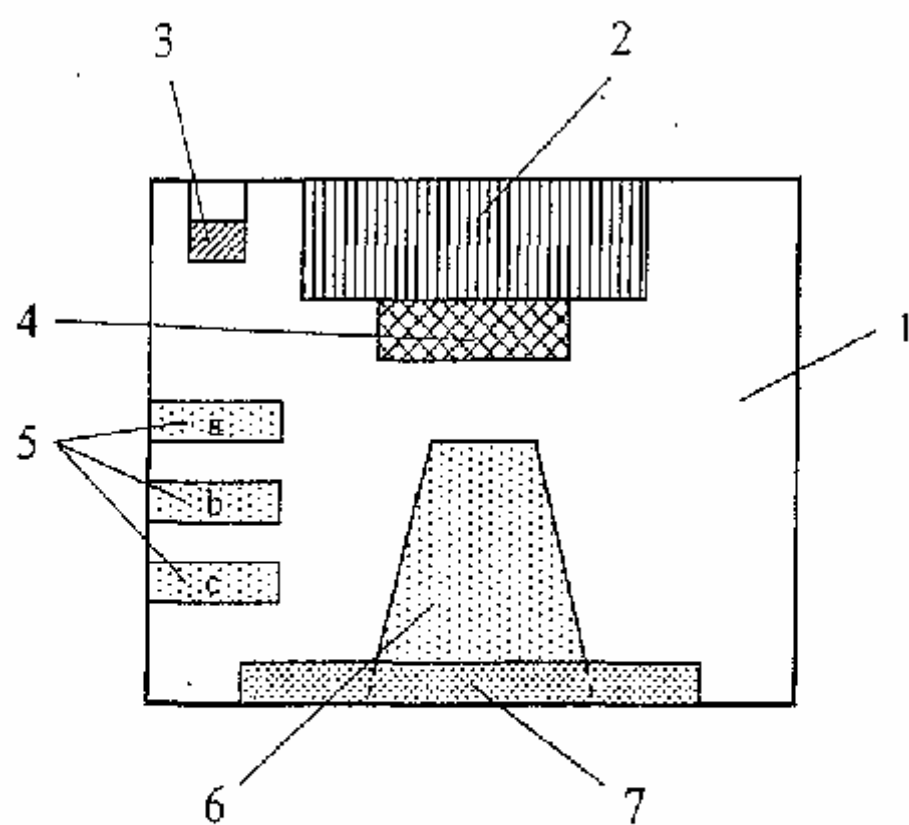
Приклад 5.

Композиційний зливкок складався з керамічної основи TiC діаметром 69мм, висотою 20мм і вагою ~190г, фрагмента 2 у вигляді таблетки сплаву 10ваг.% Al - 90ваг.% Co діаметром 25мм, висотою 2мм, вагою 7г, а також фрагмента 6 з TiB_2 у вигляді усіченого конуса з діаметром основи 36мм, висотою 10мм і вагою 22г. Як і у попередньому прикладі, осадження здійснювалось у стаціонарних умовах на поверхню зразків із заліза. Температура попереднього підігрівання зразків - 900°C. Потужність електронного променя для випаровування композиційного зливка була ~25кВт. Середня швидкість конденсації становила 4 ÷ 5мкм/хв.

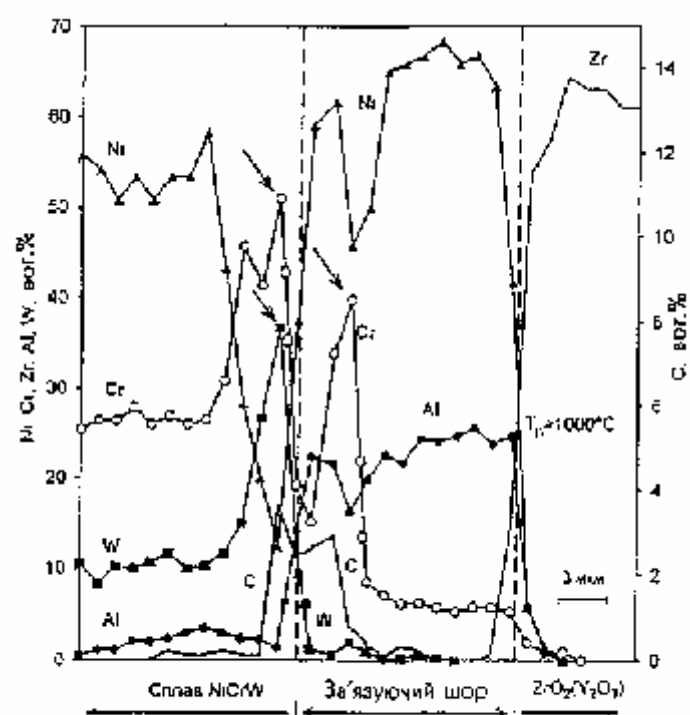
На фіг.6а,b представлена схема композиційного зливка варіанта 1 – 2 - 6 і розподіл основних елементів по перерізу градієнтного твердого покриття на основі TiC загальною товщиною ~110мкм, осадженого на підкладку із заліза при температурі 900°C.

Легко бачити, що покриття містить перехідну зону (зв'язуючий шар) товщиною ~10мкм, шар TiC товщиною приблизно 40мкм і шар TiC + TiB_2 товщиною ~60мкм.

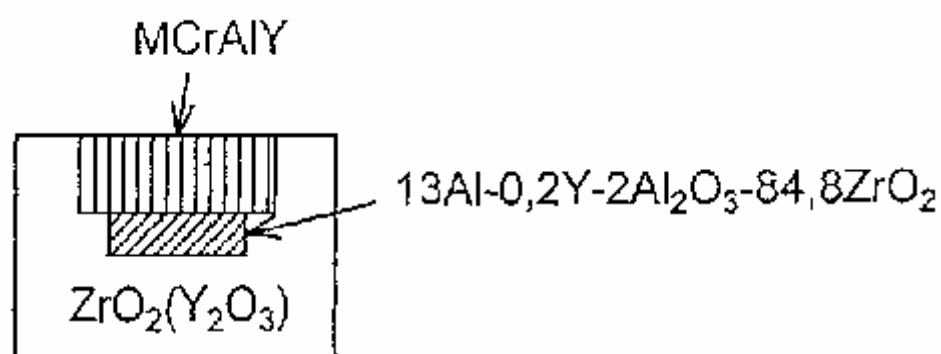
Слід підкреслити, що подібний розподіл одержано також для керамічної основи зливка з TiB_2 , фрагмента 2 з аналогічного сплаву 10ваг.% Al - 90ваг.% Co і фрагмента 6 з TiC .



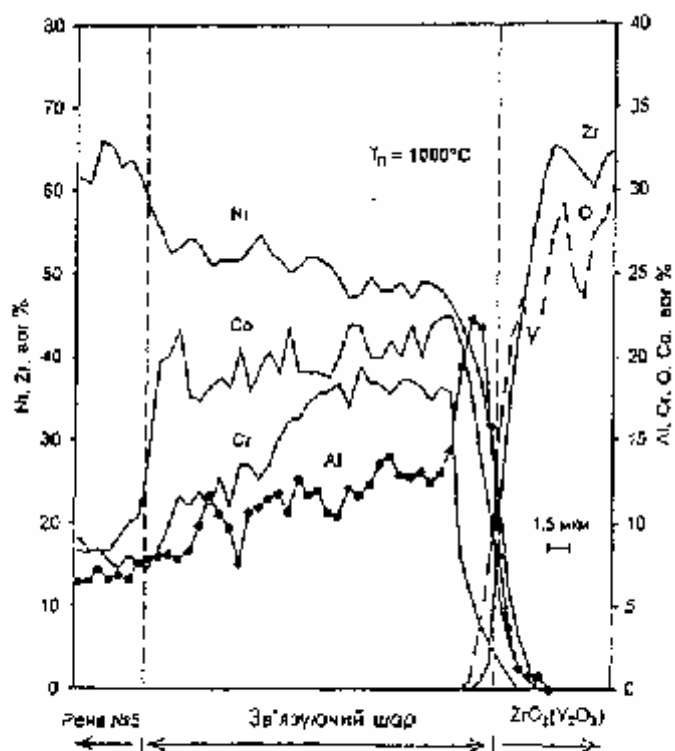
Фиг. 2a



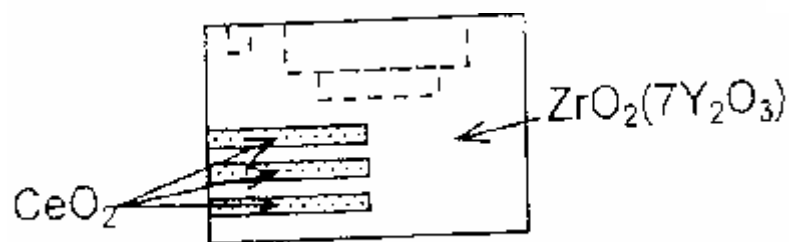
Фиг. 2b



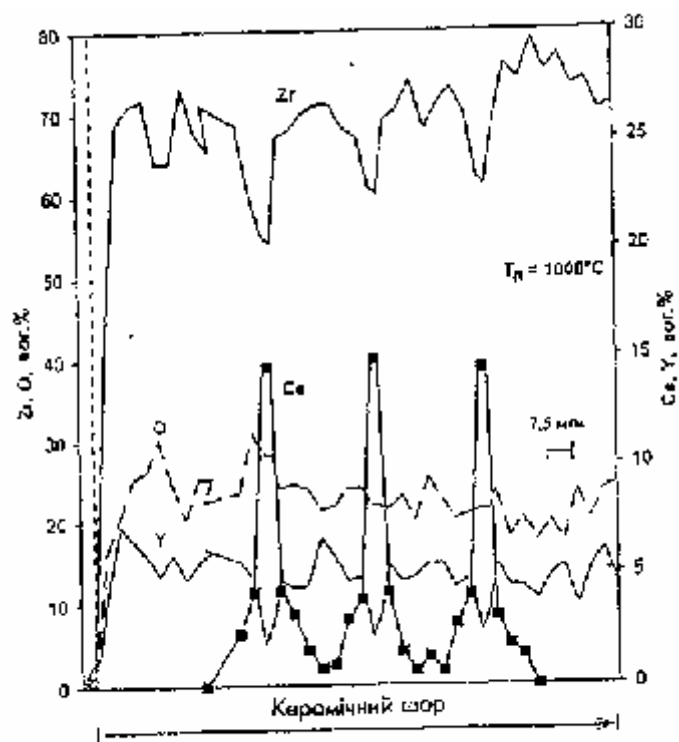
Фиг. 3a



ФІГ. 3b

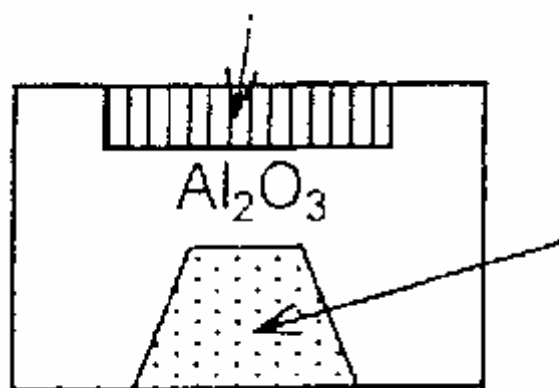


ФІГ. 4a

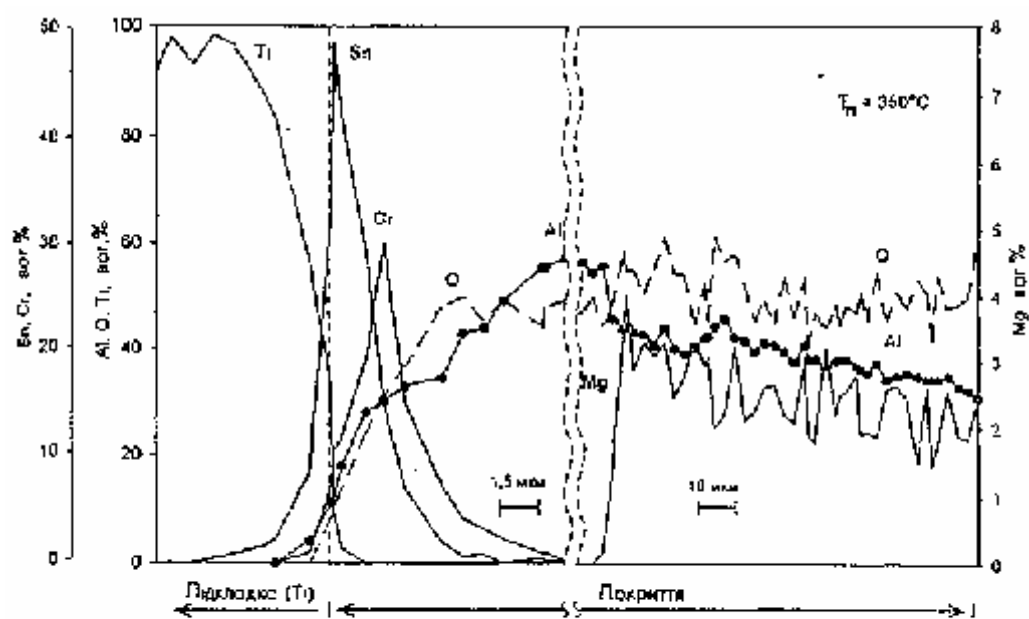


ФІГ. 4b

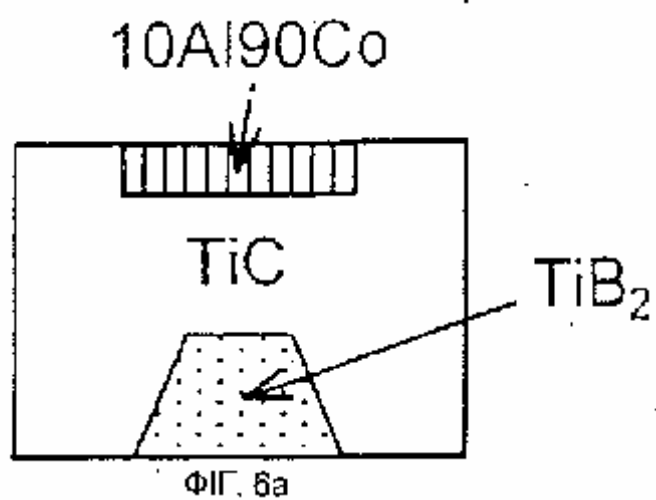
48Sn52Cr



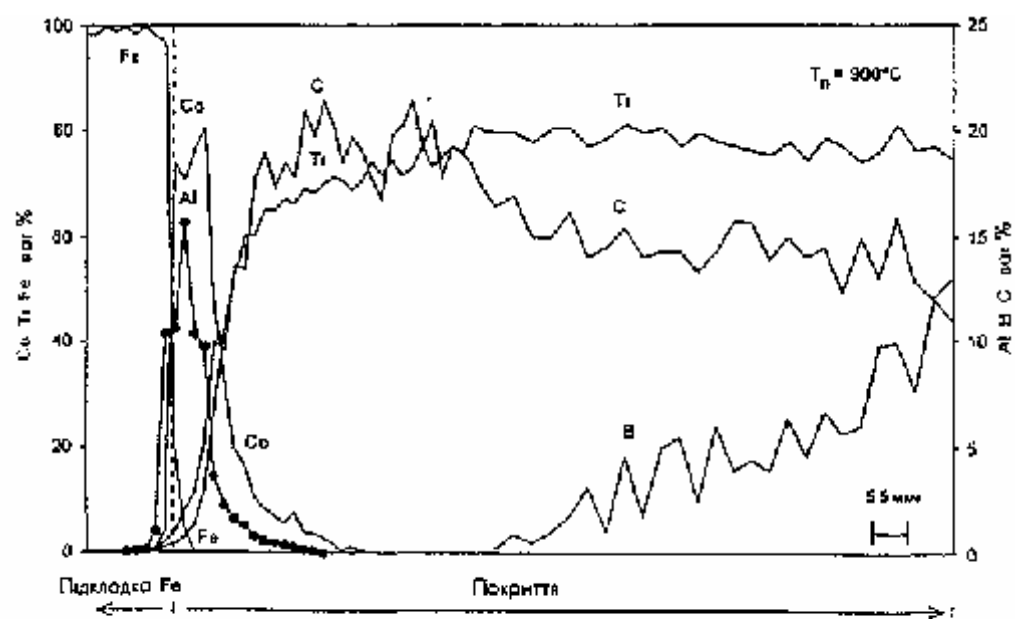
ФІГ. 5a



Фиг. 5b



Фиг. 6a



Фиг. 6b