RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 157142

(13) B1

(21) Numer zgłoszenia: 273472

(22) Data zgłoszenia: 30.06.1988

(51) IntCl[5]:
B22F 1/00
C22C 29/12

CZYTELNIA OGÓLNA

(54) **Eutektyczny, hybrydowy kompozyt tlenek-tlenek-metal do wysokotemperaturowych zastosowań konstrukcyjnych**

(43) **Zgłoszenie ogłoszono:**
08.01.1990 BUP 01/90

(45) **O udzieleniu patentu ogłoszono:**
30.04.1992 WUP 04/92

(73) **Uprawniony z patentu:**
Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice, PL

(72) **Twórcy wynalazku:**
Stanisław Pawłowski, Katowice, PL
Stanisław Serkowski, Katowice, PL

(57) 1. Eutektyczny, hybrydowy kompozyt tlenek - tlenek - metal do wysokotemperaturowych zastosowań konstrukcyjnych, otrzymywany metodą kierunkowej krystalizacji, **znamienny tym,** że jego osnowę stanowi tlenek lub roztwór stały tlenków lub spinel a hybrydowy system zbrojenia tworzą monokrystaliczne włókna tlenkowe i metaliczne, o średnicy 0,2-5 μm, zorientowane jednokierunkowo i występujące w ilości 10^6-10^8 włókien na 1 cm^2 poprzecznego przekroju kompozytu.

PL 157142 B1

Eutektyczny, hybrydowy kompozyt tlenek - tlenek - metal do wysokotemperaturowych zastosowań konstrukcyjnych

Zastrzeżenia patentowe

1. Eutektyczny, hybrydowy kompozyt tlenek - tlenek - metal do wysokotemperaturowych zastosowań konstrukcyjnych, otrzymywany metodą kierunkowej krystalizacji, **znamienny tym,** że jego osnowę stanowi tlenek lub roztwór stały tlenków lub spinel a hybrydowy system zbrojenia tworzą monokrystaliczne włókna tlenkowe i metaliczne, o średnicy 0,2-5 μm, zorientowane jednokierunkowo i występujące w ilości 10^6-10^8 włókien na 1 cm^2 poprzecznego przekroju kompozytu.

2. Eutektyczny, hybrydowy kompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym,** że osnowa kompozytu jest wybrana z grupy tlenkowych połączeń: Cr_2O_3, $CrAl_2O_3$, MgO, $MgAl_2O_4$, ZrO_2, ceramiczna faza zbrojąca z pośród tlenków: Al_2O_3, $ZrO_{2(stab)}$, MgO lub TiO_2 a metaliczna faza zbrojąca z pośród metali: Cr, Mo, Ta, W, Nb.

3. Eutektyczny, hybrydowy kompozyt według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym,** że jako osnowę zawiera tlenki, których dyfuzyjność tlenu w temperaturze 1400°C jest poniżej 10^{-14} m^2/s a jako metal zbrojący chrom.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest nowe tworzywo kompozytowe, eutektyczny hybrydowy kompozyt tlenek - tlenek - metal do wysokotemperaturowych zastosowań konstrukcyjnych, zwłaszcza takich jak części turbin gazowych i silników spalinowych.

Znane są techniczne rozwiązania zastosowania eutektycznych, kierunkowo krystalizowanych kompozytów metalicznych jako tworzyw do wytwarzania łopatek turbin gazowych. Uzyskane na drodze kierunkowej krystalizacji włókniste mikrostruktury, charakteryzujące się występowaniem idealnie rozmieszczonych i zorientowanych przestrzennie włókien zbrojących, doskonale związanych z metaliczną osnową zapewniającą optymalne własności mechaniczne, zważywszy na wysokie własności mechaniczne zbrojących taki kompozyt monokrystalicznych włókien metalu lub węglików.

Jednak silny spadek własności mechanicznych osnowy metalicznej przy wzroście temperatury ogranicza maksymalną temperaturę pracy takiego tworzywa do temperatury 1100°C.

Znane są również tworzywa wytwarzane na drodze kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenkowych odznaczające się zupełnie innym zestawem własności. Kompozyty te, w których ceramicznej, tlenkowej osnowie tkwią bardzo liczne, regularnie rozłożone i zorientowane, doskonale połączone z osnową monokrystaliczne włókna tlenkowe, odznaczają się niezwykle wysokimi właściwościami mechanicznymi w wysokich temperaturach nawet rzędu 1600°C. Np. kierunkowo krystalizowana eutektyka Al_2O_3 - $ZrO_2(Y_2O_3)$ posiada w temperaturze 1600°C wytrzymałość na zginanie 520 MPa, eutektyka MgO-$MgAl_2O_3$ w tej temperaturze odznacza się wytrzymałością na zginanie rzędu 200 MPa i podobnie eutektyka MgO-ZrO_2. Na przeszkodzie w ich praktycznym wykorzystaniu stoi charakterystyczna dla ceramiki kruchość, którą kierunkowa krystalizacja tworząca strukturę kompozytową zmienia w niewielkim tylko stopniu.

Z kolei uzyskiwane w wyniku kierunkowej krystalizacji eutektyk tlenek - metal kompozyty w których metaliczne wiskersy o średnicach 0,3-2,0 μm zbroją kruchą, ceramiczną osnowę odznaczają się wysoką energią pękania, przy czym metaliczne plastyczne włókna nie dają efektu wzmocnienia własności mechanicznych kompozytu.

Celem wynalazku jest hybrydowe tworzywo kompozytowe łączące korzystne cechy kierunkowo krystalizowanych eutektyk tlenkowych - wysokie własności mechaniczne w wysokich temperaturach - i eutektyk tlenek - metal - wysokie wartości energii pękania w całym zakresie temperatur.

Kompozyt według wynalazku otrzymywany metodą kierunkowej krystalizacji charakteryzuje się tym, że jego osnowę stanowi tlenek lub roztwór stały tlenków lub spinel a hybrydowy system zbrojenia tworzą monokrystaliczne włókna tlenkowe i metaliczne o średnicy 0,2, 5 μm, zorientowane jednokierunkowo i występujące w ilości 10^6-10^8 włókien na 1 cm^2 poprzecznego przekroju kompozytu. Korzystnie gdy osnowa kompozytu jest wybrana z grupy tlenkowych połączeń: Cr_2O_3, $(Cr, Al)_2O_3$, MgO, $MgAl_2O_4$, ZrO_2 lub HfO_2; ceramiczna forma zbrojąca wybrana jest spośród tlenków: Al_2O_3, ZrO_2, $ZrO_{2(stab)}$, MgO lub TiO_2 a metaliczna faza zbrojąca spośród metali: Cr, Mo, Ta, W, Nb. Ponadto kompozyt jako osnowę zawierający tlenki, których dyfuzyjność tlenu w temperaturze 1400°C jest poniżej 10^{-14} m^2/s jako metal zbrojący zawiera chrom.

Nowe tworzywo według wynalazku, będąc kompozytem eutektycznym, charakteryzując się uporządkowaną włóknistą strukturą zbrojenia metalicznego i ceramicznego w ceramicznej, tlenkowej osnowie odznacza się doskonałą przyczepnością włókien zbrojącch do osnowy, stabilnością termodynamiczną aż do temperatury eutektycznej oraz charakterystyczną dla tego typu kompozytów mikrostrukturą. Gęstość rozmieszczenia włókien zbrojących wynosi 10^6-10^7 włókien na 1 cm^2 przekroju poprzecznego.

Istotą wynalazku jest zestawienie odpowiednich komponentów, które muszą się odznaczać tym, że tlenek lub roztwór stały tlenków stanowiący osnowę kompozytu musi tworzyć eutektykę z tlenkiem lub roztworem stałym tlenków lub też spinelem stanowiącym ceramiczne zbrojenie włókniste oraz równocześnie tworzyć eutektykę z którymś z metali wysokotopliwych stanowiącym w kompozycie tym drugi system włóknistego zbrojenia.

Odpowiedni zestaw tych trzech komponentów miesza się dokładnie, najkorzystniej w czasie wspólnego przemiału aby osiągnąć możliwie najwyższą homogeniczność, a następnie formuje się próbkę do kierunkowego przetopu. Wymiary oraz stopień zagęszczenia próbki poddawanej kierunkowej krystalizacji zależą od stosowanej metody kierunkowej krystalizacji.

Podczas kierunkowej krystalizacji z szybkością 0,5-20 cm/h tworzy się struktura kompozytowa, charakteryzująca się tym, że w litej, tlenkowej osnowie występują dwa rodzaje cienkich, zorientowanych w kierunku krystalizacji włókien tlenkowych i metalicznych. Zbrojenie tlenkowe -najczęściej w ilości 10^7 włókien na cm^2 poprzecznego przekroju kompozytu, o średnicy 0,5-2,0 μm nadaje tworzywu wysokie własności mechaniczne także w wysokich temperaturach. Równolegle występujące zbrojenia metaliczne - najczęściej w ilości około 10^6 włókien/cm^2 i średnicy 0,5-4,0 μm - uplastycznia tworzywo w całym zakresie temperatur, podwyższając energię pękania w stosunku do energii pękania ceramicznej osnowy około 20-krotnie.

Jeżeli dla zastosowania tworzywa według wynalazku istotną własnością jest odporność na utlenianie, osnową kompozytu powinna być wybrana z pośród tlenków jak Cr_2O_3, $(Cr, Al)_2O_3$ tj. takich, które odznaczają się szybkością dyfuzji tlenu w temperaturze 1400°C mniejszą niż 10^{-14} m^2/s, a jako metal zbrojący może być użyty tylko Cr. Uzyskany w ten sposób kompozyt eutektyczny odznacza się doskonałą odpornością na utlenianie. W czasie pracy w wysokiej temperaturze i w utleniającej atmosferze utlenieniu ulegają jedynie niewielkie odcinki metalicznych włókien komunikujące się z powierzchnią. Tworzący się Cr_2O_3 blokuje dopływ tlenu do dalszych odcinków włókien metalicznych a niska dyfuzyjność tlenu w osnowie kompozytu uniemożliwia wewnętrzne utlenianie metalowych włókien. Pozostałe składniki hybrydowego kompozytu są odporne na działanie tlenu.

Przykład I. Mieszaninę 22,5 cz. wag. Cr, 21,5 cz. wag. Cr_2O_3, 22,5 cz. wag. Al_2O_3, 38 cz. wag. ZrO_2 i 4,5 cz. wag. Y_2O_3 po dokładnym wymieszaniu i sprasowaniu pod ciśnieniem 50 MPa umieszcza się w tyglu milibdenowym i po stopieniu w temperaturze ok. 1730°C poddaje się kierunkowej krystalizacji z szybkością 3 cm/h. W rezultacie otrzymuje się kompozyt, którego osnowę stanowi roztwór stały Al_2O_3 - Cr_2O_3 a ceramiczne zbrojenie w postaci ciągłych włókien $ZrO_2(Y_2O_3)$ o średnicy 1,1 μm i gęstości rozmieszczenia $3,5 \cdot 10^7$ włókien/cm^2 występuje obok zbrojenia metalicznego w postaci ciągłych włókien Cr o średnicy ok. 2 μm i gęstości rozmieszczenia $5 \cdot 10^6$ włókien/cm^2.

Zbrojenie ceramiczne zapewnia doskonałe własności mechaniczne aż do temperatury 1600°C a zbrojenie metaliczne ogranicza wydatnie kruchość tworzywa zarówno w niskich jak i w wysokich temperaturach. Zastosowanie Cr i osnowy Al_2O_3 - Cr_2O_3 zapewnia pełną odporność na utlenianie do temperatury 1500°C.

Przykład II. Mieszaninę 71 cz. wag. ZrO_2, 23 cz. wag. MgO i 6 cz. wag. Ta po dokładnym wysuszeniu i wymieszaniu prasuje się w temperaturze 1460°C pod ciśnieniem 20 MPa w formie grafitowej, formując walec o wymiarach: średnica - 30 mm i wysokość - 45 mm. Uzyskany w ten sposób spiek umieszcza się w tyglu wykonanym z metalu wysokotopliwego i poddaje kierunkowej krystalizacji w temperaturze 2020°C z szybkością 8 cm/h. Osnowę uzyskanego w ten sposób kompozytu stanowi stabilizowany tlenkiem magnezu ZrO_2. Podwójny, hybrydowy system zbrojący to: monokrystaliczne włókna MgO o średnicy 1,8 μm i monokrystaliczne włókna Ta o średnicy 0,6 μm.

Zakład Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz.
Cena 5000 zł.