



УКРАЇНА

(19) UA (11) 70144 (13) C2
(51) МПК (2006)
C22C 21/00
B22F 7/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКОВИХ ПОКРИТЬ НА ОСНОВІ AL-FE-CU

1

(21) 20031212675

(22) 29.12.2003

(24) 17.04.2006

(46) 17.04.2006, Бюл. № 4, 2006 р.

(72) Майборода Володимир Петрович, Буженець Олена Іванівна, Школьний Валентин Кирилович, Олікер Валерій Юхимович, Терентьєв Олександр Євгенович, Фролов Геннадій Олександрович, Костенко Олексій Дмитрович

(73) ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ.І.М.ФРАНЦЕВИЧА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) US 5204191, A, 20.04.93

2

US 4595429, A, 17.01.86

US 4347076, A, 31.08.82

(57) Спосіб одержання квазікристалічних порошкових покриттів на основі Al-Fe-Cu, що включає одержання поліквазікристалічної порошкової суміші на основі Al-Fe-Cu, яка містить квазікристалічну і-фазу та кубічну β-фазу та її просіювання, який **відрізняється** тим, що порошкову суміш на основі Al-Fe-Cu піддають термообробці при температурі 873-903 К протягом 1,5-2 годин до утворення і- та β-фаз, після чого вказану порошкову суміш піддають газоплазмовому напиленню при температурі 1700-2000 К на відстані від зразка 160-200 мм.

Винахід стосується галузі порошкової металургії і застосовується для отримання покриттів із квазікристалічних порошкових матеріалів.

На даний час для одержання газоплазмового покриття із квазікристалічних матеріалів застосовують порошкові суміші, які складаються в основному з квазікристалічної і-фази. Для цього потрібно, щоб суміш містила максимальну кількість і-фази ($\geq 60\%$ по об'єму). Квазікристалічні порошкові матеріали одержують методом плавки багатокомпонентної металеві системи та розпилення розплаву або конденсації пару та швидкого перетворення в твердий стан. [Носкова Н.І. Вільданова Н.Ф. Квазікристали в аморфних металевих сплавах. // Фізика і механіка нових матеріалів. Іжевськ, МинНВШИ ТПРФ, 1992, с. 98-103].

Основним недоліком зазначених способів є велика трудомісткість.

Найбільш близьким до запропонованого способу по сукупності суттєвих ознак та результату, що отримується є [патент США "Матеріали покриття для металів і сплавів і метод отримання" Дюбуа Ж.М. та Пьер В.Л. № 5, 204, 191 20.04.93р. МПК C22C021/00]. Відповідно до патенту, квазікристал отримують методом конвективної індукційної плавки в графітовому тиглі, в середовищі аргону, під надлишковим тиском. Злиток отримують або

повільним охолодженням, або розплав переводять в твердий стан методом спінігування. Останній прийом дозволяє отримати кращий результат. Для отримання квазікристалічного порошку розплав або розпилюють, або подрібнюють металеві стрічки після спінігування.

Недоліком є те, що квазікристалічний продукт одержують з розплаву, який необхідно дрібнити до порошкового стану. При застосуванні такої технології необхідні плавильний агрегат, пристрої для розпилення та спінігування, а також подрібнювач та розмольне обладнання.

Задачею „Способу отримання квазікристалічних порошкових покриттів на основі Al-Fe-Cu, які синтезуються" є отримання квазікристалічного порошкового покриття з підвищеною твердістю за рахунок збільшення вмісту і-фази ($\geq 60\%$) в покритті під час напилення поліквазікристалічної порошкової суміші Al-Fe-Cu, що містить і-фазу не менше як 20-30 об. % та кубічну β-фазу 60-70 об. %, які утворюються в процесі термообробки вихідної пресованої порошкової суміші на основі Al-Fe-Cu, оминаючи проведення процесів плавлення, розпилення чи спінігування і розмелювання.

Вирішення поставленої задачі досягається шляхом отримання поліквазікристалічної порошкової суміші на основі Al-Fe-Cu, що містить квазікристалічну і-фазу та кубічну β-фазу та її

(13) C2

(11) 70144

(19) UA

просіювання, який відрізняється тим, що порошкову суміш на основі Al-Fe-Cu піддають термообробці при температурі 873-903 K протягом 1,5-2 годин, до утворення α - та β -фаз, після чого відбувається синтезування покриття в процесі газоплазмового напилення зазначеної порошкової суміші при режимах, які забезпечують температуру 1700-2000 K на відстані від зразка 160-200 мм.

У запропонованому винаході ікосаедрична α -фаза ($\text{Al}_{63}\text{Si}_{25}\text{Fe}_{12}$), утворюється в заданій кількості в пресованій вихідній порошковій суміші на основі Al-Fe-Cu дифузійним механізмом між компонентами суміші при температурі 873-903K. В зоні контакту Al-Cu при зазначеній температурі утворюється евтектика (821 K), яка обумовлює контакт з компонентом Fe та призводить до утворення α -фази, при витримці 1,5-2 години. Найбільш позитивний ефект досягається при застосуванні вихідних металевих порошоків Al, Si та Fe дрібних фракцій від 0,010 до 0,035мм. Температура термообробки, при якій утворюється α -фаза становить 873-903K. При підвищенні температури термообробки до 1123-1223K доля α -фази зменшується до 10-20 %, і збільшується доля кубічної β -фази до 80-90%. Це співвідношення (α -фази та β -фази) практично не змінюється після повторного низькотемпературного відпалу (973-1023K).

Утворення α -фази супроводжується різким зниженням адгезії між спресованими частинками порошоків, тому термооброблена пресована поліквазікристалічна порошкова суміш на основі Al-Fe-Cu має крихку будову, що полегшує подальші технологічні операції розтирання, просіву, уникаючи додаткової операції розмолу.

Утворення α -фази в порошковій суміші на основі Al-Fe-Cu при 873-903 K та збільшення, в процесі термообробки, об'єму зразків пресованої порошкової суміші і їх руйнування є новим ефектом, який складає основу запропонованого способу отримання квазікристалічних порошкових покриттів на основі Al-Fe-Cu.

Термообробку проводять у вакуумі при залишковому тиску $4 \cdot 10^{-2}$ Па та в середовищі водню, в контейнерах з плавким затвором. Останній метод найменш затратний і не вимагає спец обладнання.

Нанесення покриття здійснюють методом газоплазмового напилення при режимах: напруга дуги -U-65-75V; струм дуги-I-500-550 A; газова суміш $\text{Ar}+\text{H}_2$, які забезпечують температуру 1700-2000 K в поліквазікристалічній порошковій суміші на основі Al-Fe-Cu на відстані від зразка 160-200 мм для синтезування α -фази. Збільшення α -фази до 60-70% (по об'єму) в покритті при напиленні поліквазікристалічної порошкової суміші на основі Al-Fe-Cu, яка складається в основному із β -фази, відбувається при наявності в ній зародків α -фази, при зазначених температурах нанесення покриття. Температура нагріву мікрокрапель та перемішування компонентів в краплях при їх розплющуванні в місці покриття приводить до інтенсивного перетворювання кубічної β -фази в ікосаедричну α -фазу. Твердість покриття становить $\text{Hv} = 8.2 \text{ ГПа}$.

Приклад 1

Готують вихідну порошкову суміш з порошоків Fe (розмір фракцій 0.015-0.025мм), Si (розмір

фракцій 0.010-0.020мм) та Al (розмір фракцій 0.015-0.035мм) у вагових співвідношеннях відповідно: 21.5; 33.5 і 45 (об.%), в кількості 210г. Змішування здійснюють в банковому змішувачі 2 години. Заготовляють наважки по 15г та здійснюють холодне пресування зразків в пресформі, діаметром 16мм, висотою 18мм. Пористість зразків порошкової суміші на основі Al-Fe-Cu складає 25%. Зразки встановлюють на керамічну підкладку на дні контейнера та обкладають по периферії алундовими пластинами, прикривають кришкою. В кругову канавку посипають плавку склосуміш. Після цього контейнер встановлюють в піч опору при температурі 903K та витримують 1.5 години після прогрівання контейнера. Після термообробки контейнер виймають з печі, охолоджують в поточному повітрі, розбивають плавкий затвор та виймають з контейнера зразки. Термооброблена таким чином пресована порошкова суміш на основі Al-Fe-Cu має крихку структуру, тому операція розмолу уникається, для руйнування достатньо їх протерти на ситі. Потім отриману поліквазікристалічну порошкову суміш на основі Al-Fe-Cu просіюють на фракції. Для контролю якості беруть порошок середньої фракції і виготовляють зразок для рентгенофазового аналізу. Фазовий склад одержаного порошку містить α -фазу (20%), β -фазу (65%) та залишки Al, Si та Fe. Газоплазмове напилення покриття проводять при режимах: напруга дуги-U-75V; струм дуги-I-550A; плазموутворюючий газ $\text{Ar}+\text{H}_2$, а відстань між форсункою та зразком складає 180мм. Покриття має товщину 0,2мм і складається з α -фази (70%) об'ємних та β -фази (30%) та має твердість $\text{Hv} = 8.2 \text{ ГПа}$.

Приклад 2

Готують вихідну порошкову суміш так, як в прикладі 1, але зразки пресують на висоту 16мм. Пористість зразка складає 8%, далі процес проводять так, як і в прикладі 1. Отримана за цим прикладом поліквазікристалічна порошкова суміш складається з α -фази (25%), β -фази (60%) та залишків Al, Si, Fe. Параметр невизначеності при рентгенофазовому аналізі складає 5%.

Приклад 3

Готують вихідну порошкову суміш так, як в прикладі 1, але температура термообробки становить, 973K. Отриманий продукт складається з α -фази (10%), β -фази (70%) та залишків Si, Fe, Al.

Приклад 4

Готують вихідну порошкову суміш так, як в прикладі 1, але температура термообробки становить 873K. Отримана поліквазікристалічна порошкова суміш складається з кубічної β -фази (50%) та α -фази з (20 %), з інтерметалідної фази Al-Cu залишків Al, Si та Fe.

Приклад 5

Готують вихідну порошкову суміш так, як в прикладі 1, але температура термообробки становить 1073K. Отриманий продукт складається в основному з β -фази та незначної кількості (~5%) α -фази.

Приклад 6

Приготування вихідної порошкової суміші та газоплазмове покриття проводять так, як в прикладі 1, але температура термообробки стано-

вить 1173K. Отриманий продукт складається в з кубічної β -фази, а після нанесення покриття з α -фази (15%) та β - фази, твердість покриття становить $H_v = 3.4 \text{ ГПа}$.

Приклад 7

Готують вихідну порошкову суміш так, як в прикладі 1, але термообробку проводять в вакуумній печі при залишковому тиску в процесі нагрівання та витримці $< 4 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$. Поліквасікристалічна порошкова суміш складається з α -фази (20%) та β - фази.

Приклад 8

Готують вихідну порошкову суміш так, як в прикладі 1, але зразок пресують на висоту 20 мм. Пористість зразка складає 35%, далі процес проводять як в прикладі 1, але пресовану порошкову суміш при термообробці витримують 2 години. Отримана поліквасікристалічна порошкова суміш складається з α -фази (15%) та β -фази (50%) та значних залишків компонентів Al, Cu, Fe до 35 %.

Приклад 9

Готують вихідну порошкову суміш так, як в прикладі 1, але термообробку проводять в середовищі водню. Поліквасікристалічна порошкова суміш складається з α -фази (25%) та β -фази.

Приклад 10

Готують вихідну порошкову суміш так, як в прикладі 1, але використовують порошки з розмірами фракцій Fe (розмір фракцій 0.02-0.035мм), Si (розмір фракцій 0.02-0.035мм) та Al (розмір фракцій 0.02-0.03 5мм). Отримана поліквасікристалічна порошкова суміш на 60% складається з α -фази та β -фази в рівних долях (30%).

Приклад 11

Готують вихідну порошкову суміш так, як в прикладі 1, але використовують порошки з розмірами фракцій Fe (розмір фракцій 0.045-0.067мм), Si (розмір фракцій 0.045-0.067мм) та Al (розмір фракцій 0.045-0.067мм). Отримана поліквасікристалічна порошкова суміш на 60% складається з α -фази та β -фази на 20% та з вихідних компонентів Al, Cu, Fe.

Приклад 12

Газоплазмове напилення покриття ведуть так, як в прикладі 1, але відстань до зразка складає 120мм. Покриття складається з α -фази (25%) та β -фази (65%). Твердість покриття становить $H_v = 4.2 \text{ ГПа}$.

Приклад 13

Газоплазмове напилення покриття ведуть так, як в прикладі 1, але відстань до зразка складає 160мм. Покриття складається з α -фази (60%) та β -фази (35%). Твердість покриття становить $H_v = 7.62 \text{ ГПа}$.

Приклад 14

Газоплазмове напилення покриття ведуть так, як в прикладі 1, але відстань до зразка складає 200мм. Покриття складається з α -фази (60%) та β -фази (35%). Твердість покриття становить $H_v = 7.62 \text{ ГПа}$.

Приклад 15

Газоплазмове напилення покриття ведуть так, як в прикладі 1, але режими дуги становлять: U-65V; I-500A. Покриття складається з α -фази (50%) та β -фази (45%). Твердість покриття становить $H_v = 5.36 \text{ ГПа}$.

Приклад 16

Газоплазмове напилення покриття ведуть так, як в прикладі 1, але режими дуги становлять: U-55V; I-450A. Покриття складається з α -фази (35%) та β -фази (65%). Твердість покриття становить $H_v = 4.73 \text{ ГПа}$.

З прикладів виходить, що оптимальною температурою термообробки є інтервал 873-903K, а при підвищенні температури до 973K і вище (приклади 3, 5) в поліквасікристалічній порошоків суміші переважає кубічна β -фаза. Зменшення кількості α -фази приводить до зниження мікротвердості покриття. Погіршення покриття при зменшенні відстані до зразка (120мм) пов'язане з недостатнім часом для синтезу α -фази, а збільшення відстані до 200мм призводить до охолодження струму матеріалу, який напильється, що також погіршує покриття. Використання дрібних фракцій порошоків Al, Si та Fe при термообробці при 873-903K приводить вихідну порошкову суміш практично до двофазного стану (α -фази і β -фази). Остання, як відомо, при додатковому нагріві переходить в α -фазу, чого не можна сказати про нерозчинені залишкові об'єми вихідних елементів. Для їх повного змішування та перерозподілу компонентів супутніх фаз, необхідно фактично повне переплавлення, яке здійснюється при температурі 1700-2000 K. Ефективна температура потоку порошкової суміші знаходилась експериментально при співпаданні фазового складу зразків, одержаних за прикладами способу та модельних зразків. Для цього модельні зразки напилювались на такі листові метали як мідь, нікель, хром, молибден та інші, які мають різні температури плавлення. Напилення проводилось при режимах, які не призводять до змін початкового фазового складу порошкової суміші, яка складалась з α -фази (20-30%) та β -фази (60-70%). В зразки зачеканювались термопари і за 5-12 сек. їх нагрівали висококонцентрованим сонячним випромінюванням до температури від 1400K до 2100K. Показники термометрії додатково контролювались точками плавлення відповідних металів. Зміна фазового складу модельних зразків найбільш ефективно відбувалась при температурах 1700-2000K. При співпаданні фазового складу модельних зразків та зразків, одержаних за даними прикладами і знаходилась ефективна температура поліквасікристалічної порошкової суміші в газоплазмовому струмі при нанесенні покриття.

Промислове використання може здійснюватись для отримання теплостійкого антикорозійного та антифрикційного покриття деталей з алюмінію, міді, заліза та різних металевих сплавів в нагрівачах, двигунах та інше.

