

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163883 B

Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3100/83

(51) Int.Cl.5

C 22 C 21/00

(22) Indleveringsdag: 05 jul 1983

(41) Alm. tilgængelig: 07 jan 1984

(44) Fremlagt: 13 apr 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 06 jul 1982 FR 8212404

(71) Ansøger: \*CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE "CNRS"; 15, quai Anatole France; 75700 Paris, FR

(72) Opfinder: Gerard Le \*Caer; FR, Jean-Marie \*Dubois; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) I det væsentlige amorfe aluminiumbaserede legeringer og anvendelse af disse til fremstilling af mikrokrySTALLINSKE legeringer

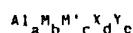
(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 3139548  
GB pat.nr. 1192030

(57) Sammendrag:

3100-83

I det væsentlige amorfe eller mikrokrySTALLINSKE legeringer på basis af aluminium har sammensætningen



hvor:

$$50 \leq a \leq 95 \text{ atom-\%}$$

M er et eller flere metaller fra gruppen bestående af Mn, Ni, Cu, Zr, Cr, Ti, V, Fe og Co, med

$$0 \leq b \leq 40 \text{ atom-\%}$$

M' er Mo og/eller W med

$$0 \leq c \leq 15 \text{ atom-\%}$$

X er et eller flere grundstoffer valgt blandt Ca, Li, Mg, Ge, Si og Zn med

$$0 \leq d \leq 20 \text{ atom-\%}$$

Y er uundgåelige fremstillings-urenheder i form af O, N, C, H, He, Ga etc. i en mængde, der ikke overstiger 3 atom-%.

Legeringerne kan fremstilles ved kendte metoder i form af tråde, strimler, hånd, plader eller pulvere i amorph eller mikrokrySTALLINSK tilstand, og kornstørrelsen er mindre end 1000 nm, fortrinsvis 100 nm. De kan anvendes såvel direkte som til forstærkning af andre materialer, eller de kan anvendes til overfladebeholdninger, der er modstandsdygtige overfor korrosion og slid.

DK 163883 B

Den foreliggende opfindelse angår i det væsentlige amorfe aluminiumbaserede legeringer. Opfindelsen angår desuden anvendelsen af disse legeringer til fremstilling af mikrokrySTALLINSKE legeringer ved en krystalliserende varmebehandling.

Der eksisterer mange legeringer i amorf tilstand, som er frembragt ved hurtig afkøling med en hastighed, der generelt er højere end  $10^5$  °C/sekund, fra en vilkårlig tilstand (flydende eller gasformig). Man kender navnlig legeringer af typen  $T_iX_j$ , hvori T repræsenterer et eller flere overgangsmetaller (i særdeleshed jern), og hvori X repræsenterer et eller flere metalloider (eller ikke-metalloider) såsom B, P, Si, C eller Al, hvori i er over 50 atom-%. I sådanne legeringer optræder Al som en mindre betydende bestanddel, hvis andel, der generelt er af størrelsesordenen 10 atom-%, ikke overstiger 35 atom-%.

Med hensyn til legeringer på basis af Al (indeholdende mere end 50 atom-% Al) beskriver den tekniske litteratur forskellige forsøg på at producere amorfe legeringer, hvilke forsøg blev gennemført i relation til binære legeringer indeholdende Bi, Cd, Cu, Ge, In, Mg, Ni, Pd, Si, Cr, Ag eller Zn, men kun fire af disse legeringer, nærmere bestemt Al-Ge, Al-Pd, Al-Ni og Al-Cr, viste sig at være meget lokalt amorfe (områder, som er synlige ved elektronmikroskopi), og disse forhold indtræder ved meget høje afkølingshastigheder af størrelsesordenen  $10^9$  til  $10^{10}$  K/sekund, som er meget vanskelige at opnå i industriel målestok; se T.R. ANANTHARAMAN et al., -"Rapidly Quenched Metals III"- volume 1- Editor B. Cantor, The Metals Society, London (1978) p. 126 og P. FURRER og WARLIMONT, Mat. Science and Eng., 28 (1977) p. 127.

Med hensyn til ternære legeringer er amorfe legeringer fremstillet af A. INOUE et al. (Journal of Mat. Science, 16, 1981, p. 1895), men de har relation til systemerne (Fe, Co, Ni) -Al-B, som kan indeholde op til 60 atom-% Al og generelt fra 15 til mellem 45 og 50 atom-% B.

Opfindelsen angår derfor legeringer baseret på Al, som ikke indeholder bor, og som kan produceres i en i det væsentlige amorf tilstand ved afkøling med hastigheder af størrelsesordenen  $10^5 - 10^6$  K/sekund fra flydende eller gasformig tilstand, idet sådanne afkølingshastigheder kan opnås i industriel målestok.

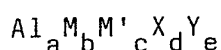
Ved udtrykket "i det væsentlige amorf legering" forstås en tilstand, hvori atomerne ikke befinder sig i nogen orden over store afstande, hvilken tilstand kan karakteriseres ved brede og diffuse røntgendiffraktionspektre uden de karakteristiske linier for den krystalliserede tilstand. Tilsvarende undersøgelser i elektronmikroskop viser, at mere end 80 volumen-% af legeringen er amorf.

Udtrykket "mikrokrystallinsk tilstand" benyttes om en legering, hvori 20 volumen-% eller derover befinder sig i en krystalliseret tilstand, og hvori krystalliternes middeldimension er mindre end 1000 nm og fortrinsvis mindre end 100 nm (1000 Å). Denne middeldimension bedømmes ud fra bredden i middelhøjde af linien af de tætte planer i legeringen eller ved elektronmikroskopi (i det sorte felt). I denne tilstand forsvinder diffraktionslinierne ved små vinkler ( $\theta < 22^\circ$ ).

De mikrokrystallinske legeringer fremstilles generelt enten direkte fra den flydende tilstand eller ved en termisk krystallisationsbehandling ved en temperatur, der ligger over den første krystallisationstemperatur

T<sub>c</sub> for den amorfe legering (denne bestemmes i det følgende ved differential-enthalpianalyse med en opvarmingshastighed på 10 °C/minut).

- 5 I henhold hertil angår opfindelsen i det væsentlige amorfe aluminiumbaserede legeringer, som er ejendommelige ved, at de har formelen



hvor:  $a + b + c + d + e = 100$

- 10  $50 \leq a \leq 95$  atom-%  
 $0 \leq b \leq 40$  atom-%  
 $0 \leq c \leq 15$  atom-%  
 $0 \leq d \leq 20$  atom-%  
 $0 \leq e \leq 3$  atom-%
- } idet  $c + d > 0$

- 15 M betegner et eller flere metaller fra gruppen omfattende Mn, Ni, Cu, Zr, Cr, Ti, V, Fe og Co;

M' betegner Mo og/eller W;

X betegner et eller flere grundstoffer valgt blandt Ca, Li, Mg, Ge, Si og Zn, og

Y betegner uundgåelige produktionsurenheder.

- 20 Desuden angår opfindelsen disse legeringers anvendelse til fremstilling af mikrokrySTALLINSKE legeringer med en kornstørrelse, der er mindre end 1000 nm og fortrinsvis 100 nm, ved en krystalliserende varmebehandling.

- 25 Y betegner som nævnt uundgåelige urenheder fra fremstillingen, såsom O, N, C, H, He, Ga etc., hvis samlede mængde ikke overstiger 3 atom-%, specielt for de letteste grundstoffers vedkommende, men som fortrinsvis holdes

på et niveau under 1 atom-%.

Indholdet af andre grundstoffer begrænses opadtil ved udnyttelse af metallurgiske overvejelser (smeltetemperatur, viskositet, overfladespænding, oxiderbarhed og lignende), men også under hensyn til økonomiske faktorer (pris og tilgængelighed). Indholdet af Mo og W begrænses til 15%, eftersom disse metaller i betydelig grad forøger massefylden og smeltepunktet af legeringen.

Det har vist sig, at det er lettere at producere en i det væsentlige amorf legering, hvis indholdet af Al opadtil begrænses til 85 atom-%.

Man har fremstillet i det væsentlige amorfe legeringer ud fra legeringer, der indeholdt mellem 6 og 25 atom-% Cu, med en værdi af b på  $15 \leq b \leq 40$  atom-%, hvor indholdet af urenheder blev holdt på under 1 atom-%.

De foretrukne sammensætninger ifølge opfindelsen indeholder individuelt eller i kombination mellem 0,5 og 5 atom-% Mo, mellem 0,5 og 9 atom-% Si, mellem 5 og 25 atom-% B og mellem 7 og 25 atom-% Ni.

Opfindelsen illustreres nærmere ved eksemplerne og de medfølgende tegninger, hvor

fig. 1 viser et røntgendiagram af en legering med sammensætningen  $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_8\text{Mo}_2$  opnået ved hjælp af monochromatisk stråling med Co ( $\lambda = 0,17889$  nm), idet

fig. 1a viser diffraktionsdiagrammet for den amorfe legering,

fig. 1b er en del af diagrammet fra fig. 1a i forstørret målestok,

fig. 1c viser diffraktionsdiagrammet af den tilsvarende krystalliserede legering, og

fig. 2 viser variationen i hårdhed af den amorfe legering ifølge opfindelsen som funktion af tiden, når legeringen holdes ved en temperatur på 150 °C.

#### EKSEMPEL 1

Forskellige legeringer blev i en atmosfære af helium ved 30 kPa (0,3 bar) udhældt fra et flydende bad, der befandt sig i en smeltedigel af kvarts, på overfladen af en tromle af blødt stål med en diameter på 25 cm, hvilken tromle roterede med en hastighed på 3000 omdr. pr. minut ( $V \approx 40$  m/sek), således at der dannedes en strimmel med et tværsnit på omkring 2 mm x 20  $\mu$ m.

De opnåede resultater med hensyn til mikrohårdhed og/eller røntgenundersøgelser er anført i den efterfølgende tabel I.

#### EKSEMPEL 2

Den ovenfor fremstillede legering  $Al_{80}Cu_{10}Ni_8Mo_2$ , som har en krystallisationstemperatur  $T_c = 156$  °C og en massefylde på 3,7 g/cm<sup>3</sup>, og som ved 300 °K har et forhold imellem den elektriske resistans i amorf tilstand og resistansen i den krystalliserede tilstand på 7, blev holdt ved en temperatur på 150 °C. Fig. 2 viser variationen i mikrohårdheden efter Vickers under 10 g, og denne når op på omkring 500 HV efter 10 timers forløb.

#### EKSEMPEL 3

Legeringen  $Al_{72}Cu_{15}V_{10}Mo_1Si_2$ , fremstillet som beskrevet i eksempel 1, har en krystallisationstemperatur på 360 °C

og en massefylde på  $3,6 \text{ g/cm}^3$ . Mikrohardheden af denne legering når op på 750 HV, efter at legeringen har været holdt ved  $400^\circ\text{C}$  i  $1/2$  time, og 840 HV, efter at legeringen har været holdt ved  $450^\circ\text{C}$  i  $1/2$ . De meget høje  
5 hårdhedsniveauer er fordelagtige, når man skal fremstille pulvere med et meget højt niveau af kemisk homogenitet ved knusning.

Legeringerne ifølge opfindelsen kan fremstilles ved anvendelse af kendte metoder, og de kan fremstilles  
10 i form af tråde, strimler, bånd, plader eller pulvere i amortilstand og/eller i mikrokrySTALLiseret tilstand. De kan anvendes enten direkte eller som midler til forstærkning af andre materialer, eller de kan anvendes til fremstilling af overfladebelægninger til forbedring  
15 af korrosionsmodstand eller slidstyrke.

TABEL I

| Sammensætning                                                           | Støbetemperatur (°C) | Mikrohårdhed(Vickers)<br>under 10 g | Tilstand<br>* |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------|
| $\text{Al}_{72}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}\text{Mo}_1\text{Si}_2$       | 1140                 | 500                                 | A             |
| $\text{Al}_{80}\text{Cu}_9\text{Ni}_7\text{Mo}_1\text{Si}_3$            | 850                  | 400                                 | A             |
| $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}\text{Mo}_1\text{Si}_2$      | 850                  | 260                                 | A             |
| $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_9\text{Mo}_2\text{Si}_3$         | 850                  | 220-410                             | A             |
| $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{11}\text{Mo}_3\text{Si}_3$      | 850                  | 490                                 | A             |
| $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_{12}\text{Mo}_3\text{Si}_4$      | 850                  | 410                                 | A             |
| $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_8\text{Mo}_2$                    | 850                  | 310-360                             | A             |
| $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{21}\text{V}_{14}\text{Mo}_2\text{Si}_3$       | 1300                 | -                                   | A             |
| $\text{Al}_{77}\text{Cu}_{12}\text{V}_8\text{Mo}_1\text{Si}_2$          | -                    | -                                   | A             |
| $\text{Al}_{85}\text{Cu}_8\text{V}_5\text{Mo}_1\text{Si}_1$             | -                    | -                                   | A             |
| $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{V}_7\text{Mo}_1\text{Si}_2$          | -                    | -                                   | A             |
| $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{18}\text{V}_{12}\text{Mo}_2\text{Si}_3$       | -                    | -                                   | m             |
| $\text{Al}_{72}\text{Cu}_{10}\text{V}_{14,5}\text{Mo}_1\text{Si}_{2,5}$ | -                    | -                                   | m             |
| $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{17}\text{Fe}_{10}\text{Mo}_1\text{Si}_3$      | -                    | -                                   | m             |
| $\text{Al}_{72}\text{Cu}_{16,5}\text{Fe}_8\text{Mo}_1\text{Si}_{2,5}$   | -                    | -                                   | m             |
| $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{14}\text{Fe}_7\text{Mo}_1\text{Si}_3$         | -                    | -                                   | m             |
| $\text{Al}_{78}\text{Cu}_{12}\text{Fe}_6\text{Mo}_1\text{Si}_3$         | -                    | -                                   | m             |
| $\text{Al}_{77}\text{Cu}_{12}\text{Zr}_8\text{Mo}_1\text{Si}_2$         | 1250                 | 400                                 | A - m         |
| $\text{Al}_{77}\text{Cu}_{12}\text{Ti}_8\text{Mo}_1\text{Si}_2$         | 1100                 | 420                                 | A - m         |
| $\text{Al}_{81}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_7$                               | 850                  | -                                   | A - m         |
| $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_8\text{Mo}_{0,5}\text{Si}_{1,5}$ | 850                  | 280                                 | A - m         |
| $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{18}\text{Mo}_2$                               | 960                  | 550                                 | m             |
| $\text{Al}_{83}\text{Cu}_{12}\text{Si}_5$                               | 850                  | -                                   | m             |
| $\text{Al}_{83}\text{Cu}_8\text{Ni}_4\text{Si}_5$                       | 850                  | -                                   | m             |

TABEL I (fortsat)

| Sammensætning                                                   | Støbetempe-<br>tur (°C) | Mikrohård-<br>hed(Vickers)<br>under 10 g | tilstand<br>* |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------|---------------|
| $\text{Al}_{77}\text{Cu}_{11}\text{Ni}_6\text{Si}_6$            | 850                     | 250                                      | m             |
| $\text{Al}_{78}\text{Cu}_{12}\text{Mo}_2\text{Si}_8$            | 850                     | 320                                      | m             |
| $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{10}\text{Mn}_8\text{Mo}_2$            | 930                     | -                                        | m             |
| $\text{Al}_{85}\text{Cu}_7\text{Ni}_5\text{Mo}_1\text{Si}_2$    | 850                     | 490                                      | m             |
| $\text{Al}_{77}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_8\text{Mo}_1\text{Si}_2$ | 850                     | 540                                      | m             |
| $\text{Al}_{77}\text{Cu}_{12}\text{Mn}_8\text{Mo}_1\text{Si}_2$ | 850                     | 390                                      | m             |
| $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{10}\text{Mo}_2$         | 930                     | -                                        | m             |

\* A : Amorf -

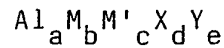
m: mikrokrySTALLinsk

M = makrokrySTALLinsk

P a t e n t k r a v:

-----

1. I det væsentlige amorfe aluminiumbaserede legeringer k e n d e t e g n e t ved, at de kan angives ved formelen



hvor

$$5 \quad a + b + c + d + e = 100$$

$$50 \leq a \leq 95 \text{ atom-\%}$$

$$0 \leq b \leq 40 \text{ atom-\%}$$

$$0 \leq c \leq 40 \text{ atom-\%}$$

$$0 \leq d \leq 15 \text{ atom-\%}$$

$$0 \leq e \leq 3 \text{ atom-\%}$$

} idet  $c + d > 0$

10

idet M betegner et eller flere metaller valgt blandt

Mn, Ni, Cu, Zr, Cr, Ti, V, Fe og Co,

M' repræsenterer Mo og/eller W,

X betegner et eller flere grundstoffer valgt blandt

15 Ca, Li, Mg, Ge, Si og Zn, og

Y betegner uundgåelige urenheder fra fremstillingen.

2. Legeringer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t

ved, at

$$50 \leq a \leq 85 \text{ atom-\%}.$$

20

3. Legeringer ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t

ved, at

$$6 < \text{Cu} < 25 \text{ atom-\%}$$

$$15 < b < 40 \text{ atom-\%}$$

og

$$e < 1 \text{ atom-\%}.$$

4. Legeringer ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af Mo er mellem 0,5 og 5 atom-%.

5. Legeringer ifølge krav 3 eller 4, k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af Si er mellem 0,5 og 9 atom-%.

5 6. Legeringer i råstøbt tilstand ifølge ethvert af kravene 3 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af V er mellem 5 og 25 atom-%.

10 7. Legeringer i råstøbt tilstand ifølge ethvert af kravene 3 - 5, k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af Ni er mellem 7 og 25 atom-%.

8. Anvendelse af legeringerne ifølge ethvert af kravene 1-7 til fremstilling af mikrokrySTALLINSKE legeringer med en kornstørrelse, der er mindre end 1000 nm og fortrinsvis 100 nm, ved en krystalliserende varmebehandling.

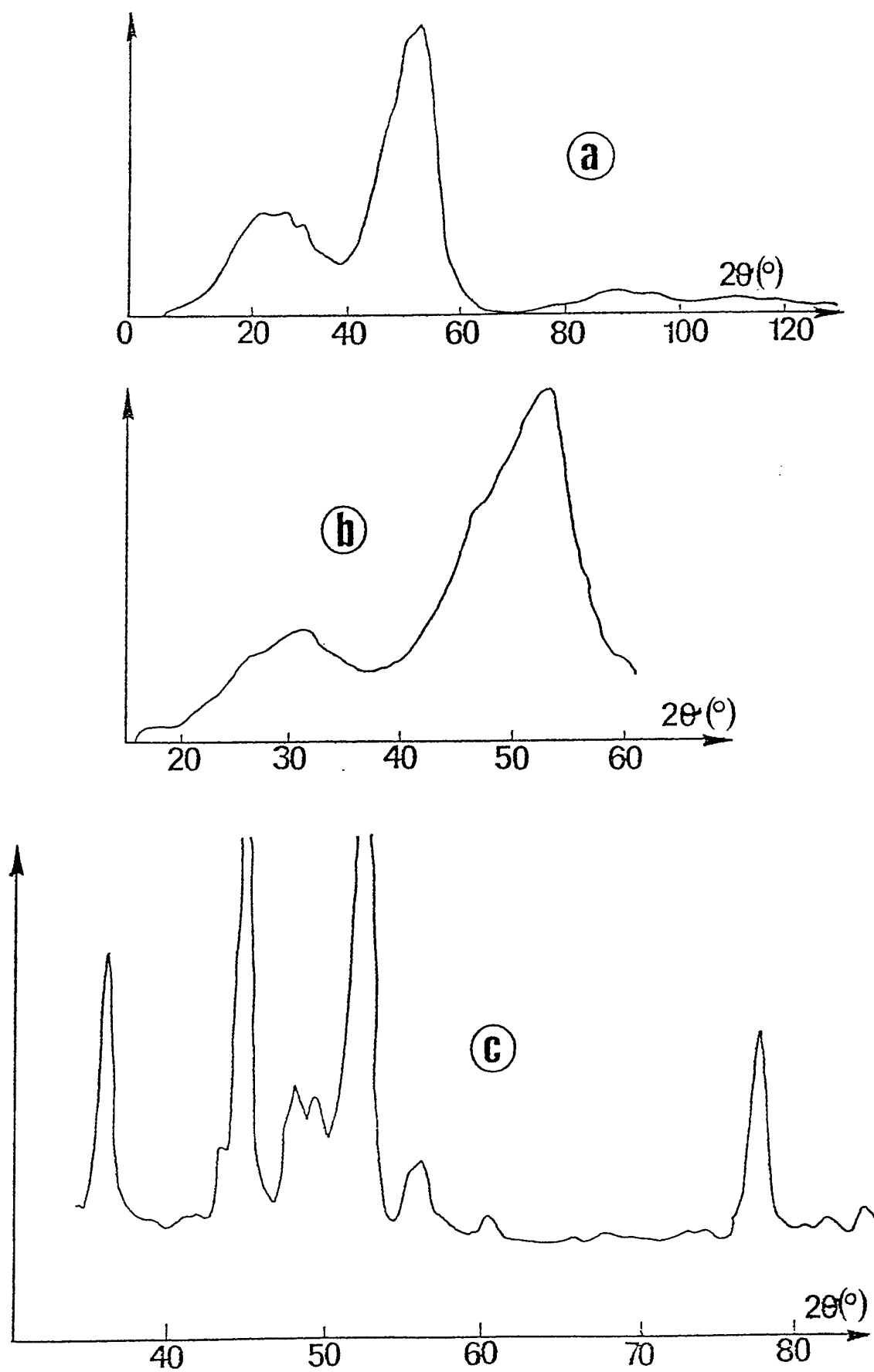


Fig. 1

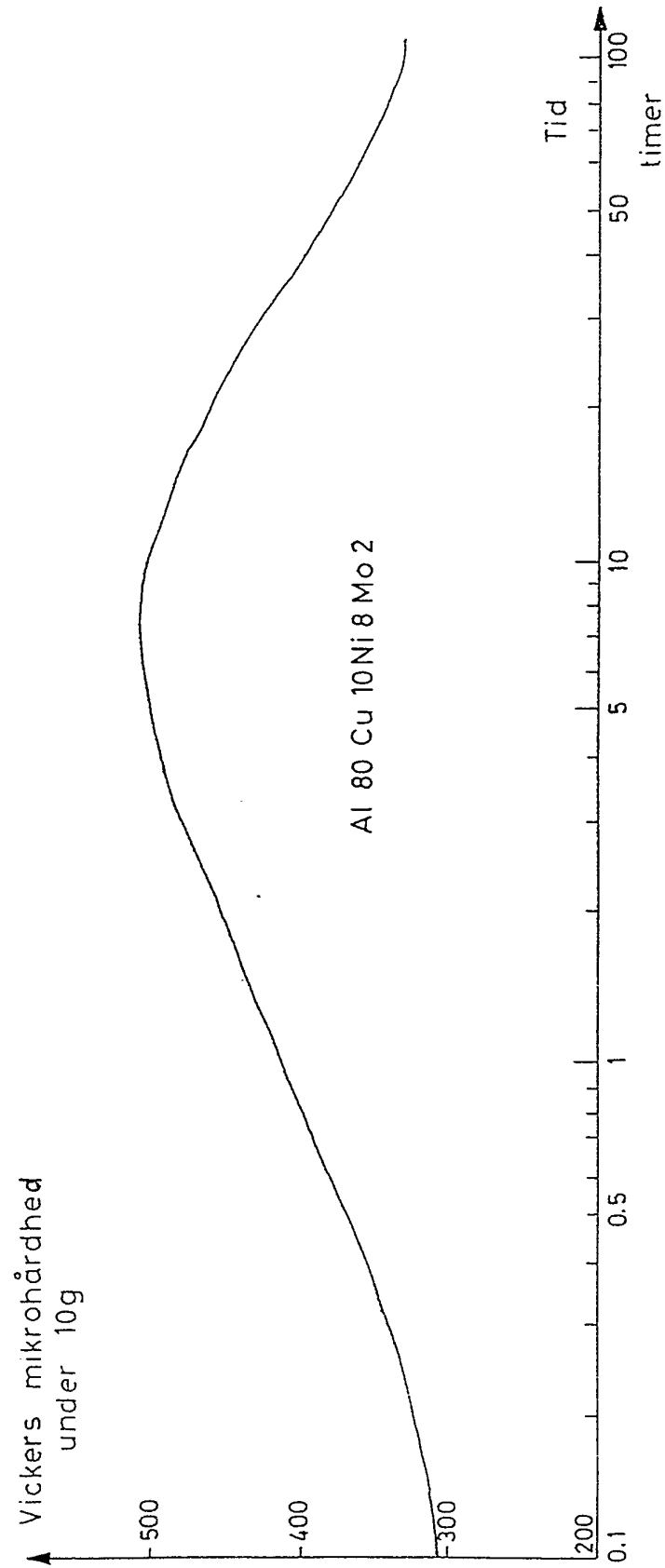


Fig. 2