



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 22 12 75

(21) PV 8747-75

(40) Zverejnené 29 02 80

(45) Vydané 01 03 83

201 100

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 22 F 1/C2,
1/04

(75)

Autor vynálezu SCHWEIGHOFER AUGUSTÍN ing. CSc. a KÚDELA STANISLAV ing., BRATISLAVA

(54) Metalokeramický materiál na báze hliníka a nitridu hliníka a spôsob jeho výroby

1

Vynález sa týka metalokeramického materiálu na báze hliníka a nitridu hliníka a spôsobu jeho výroby.

Metalokeramické materiály na báze hliníka sa v súčasnosti vyrábajú výlučne technológiami práškovej metalurgie ak neberieme do úvahy novovyvíjanú, no zatiaľ nie príliš úspešnú metódu tavnej metalurgie, kde sa keramická zložka disperguje do hliníkovej taveniny pomocou ultrazvukového pola.

Všetky technologické varianty prípravy metalokeramického materiálu na báze hliníka vychádzajú z hliníkových práškov vhodnej čistoty, ktoré sa rozmelú a zoxidujú na požadovaný stupeň. Veľkosť častíc prášku hliníka spravidla neprevyšuje 1 μm , pričom hrúbka oxidačného filmu je 0,3 až 3 nm. Lisovaním hliníkového prášku za tepla sa jednotlivé častice prášku difúzne spájajú, čím sa vytvorí kompaktný materiál hliník - kysličník hlinitý s obsahom oxidickej fázy do 20 % obj. Intenzívnym tvárnením tohto polotovaru za tepla sa materiál zhutí na takmer teoretickú hodnotu hustoty, pričom vhodnou distribúciou oxidickej fázy sa vytvorí dislokačná subštruktúra s výrazným efektom spevnenia. Najčastejšie sa pritom postupuje tak, že z práškov potrebnej kvality sa urobia predvylisky tlakom 2 až 3 MPa, ktoré sa žihajú na vzduchu asi 2 hodiny pri teplote 550 až 600 °C. Predvylisky sa dolisovávajú vo vyhrievanom nástroji pri 550 °C tlakom cca 1000 MPa. Nasleduje tvárnenie za tepla, ktorým je spravidla pretláčanie s redukciou 80 %, čím sa získajú dokonalé hutné výrobky s vynikajúcimi mechanickými vlastnos-

201 100

tami, predovšetkým za vysokých teplôt.

Spoločnou nevýhodou metód práškovej metalurgie je nízka technologická efektívnosť a vysoká finančná náročnosť. Preto sa metalokeramické hliníkové materiály používajú len na prípravu tepelne náročných detailov energetických zariadení, lietadiel, rakiet a pod. Cena týchto materiálov je v dôsledku toho značne vysoká.

Vlastnosti hliníkových metalokeramických materiálov sú rozhodujúcou mierou ovplyvňované kvalitou východiskových práškov. Tieto sa získavajú atomizáciou tekutého kovu, následným mletím a oxidáciou. Aby žiarupevnosť výsledného produktu bola dostatočne vysoká je žiadúce, aby obsahoval viac ako 8 až 10 % obj. kyslíčnika hlinitého. Toto však kladie mimoriadne nároky na proces prípravy východiskových práškov, keďže vyššie obsahy oxidickej fázy v metalokeramickom materiáli možno dosiahnuť len cestou zjemňovania východiskových práškov a nie zvyšovaním hrúbky oxidického povlaku na nich. Táto neprevyšuje spravidla 3 nm, pretože pri hrubších vrstvách nastávajú ťažkosti pri spekaní. Hlavnú príčinu nízkej technologickej efektívnosti a vysokej ceny spomenutých materiálov je nutné vidieť predovšetkým v zložitom postupe prípravy východiskových práškov.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že metalokeramický materiál pozostáva zo 75 objemových % hliníka a 25 objemových % nitridu hliníka. Tento materiál sa dá vyrobiť spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že zliatina 94,5 až 95,5 hmotn. % hliníka a 4,5 až 5,5 hmotn. % horčíka sa po predbežnej evakuácii priestoru autoklávy na 13,1 až 1,31 Pa nitriduje dusíkom v autokláve v pretlaku dusíka 4 MPa neizotermickou metódou teplotných pulzov, pričom prvý teplotný pulz sa iniciuje pri 976 °C a ďalších 8 teplotných pulzov je indukovaných pri teplotách 1055 °C, 1028 °C, 1012 °C, 978 °C, 956 °C, 940 °C, 920 °C a 923 °C tak, že s rastúcim počtom teplotných pulzov sa mení výška ich teplotných nábehov z 0,31 °C s⁻¹ na 1,25 °C s⁻¹, ďalej sa vytvorený metalokeramický materiál podrobí najskôr lisovaniu za tepla pri 550 °C a 1768 MPa po dobu 10 minút a potom pretláčaním za tepla pri 530 °C a 2900 MPa s redukciou 80 %.

Za pokrok, dosiahnutý vynálezom, možno považovať to, že sa pripravil nový, v technickej praxi zatiaľ nepoužívaný metalokeramický materiál a bol vyvinutý nový spôsob výroby metalokeramických materiálov, ekonomicky a technologicky efektívnym procesom. Odstraňuje sa hlavná nevýhoda práškovej metalurgie - komplikovaný proces prípravy a spracovania práškov. V danej metóde sa vychádza z blokového východiskového materiálu, ktorý je technickej kvality, je lacný a v ČSSR ľahko dostupný. Používaný dusík je tiež technickej kvality a nemusí sa čistiť. Odoberá sa priamo z plynovej fľaše.

Predložený vynález rieši spôsob prípravy metalokeramického materiálu hliník - nitrid hliníka principiálne odlišným procesom než je prášková metalurgia. Nitridická fáza nitridu hliníka sa vytvára priamo v tekutom kove, nitridáciou zliatiny hliník - horčík.

Zvláštnosťou procesu je, že za určitých podmienok nadobúda nitridácia zliatin hliník - horčík objemový charakter. Produktom nitridácie v objeme tekutého kovu je nitrid hliníka, ktorý je vo forme skeletu rozptýlený v hliníkovej matrici, čím výsledný produkt nadobúda charakter metalokeramickej kompozície. Nitridácia zliatiny hliník - horčík v autokláve má fron-

tálny priebeh, pričom vzniká znitridovaná zóna charakteru metalokeramickej kompozície, oddelená od znitridovaného zbytku kovu frontom nitridácie, ktorý je spojitý a dobre definovateľný. Tvorba nitridickej fázy v objeme tekutého kovu je charakterizovaná silnou exotermičnosťou, v dôsledku čoho pri samovoľnom priebehu procesu nadobúda nitridácia nekontrolovateľný priebeh. Bola preto vypracovaná metóda tzv. teplotných pulzov, prostredníctvom ktorej sa materiál hliník - horčík rovnomerne znitriduje v celom objeme kontrolovaným priebehom.

Objemový priebeh nitridácie zliatiny hliník - horčík daného zloženia začína vždy pri určitých hodnotách teploty /teplota iniciácie/ T_{in1} a tlaku dusíka P . V dôsledku uvoľneného reakčného tepla narastá teplota nitridovanej zliatiny samovoľne, pričom sa nesmie prekročiť teplota T_{krit} . T_{krit} predstavuje hornú teplotnú hranicu, kde proces nitridácie zliatiny hliník - horčík možno ešte termicky zvládnuť. Teplotný interval $T_{in1} - T_{krit}$ odpovedá len relatívne malej hrúbke znitridovanej zóny, a preto je nutné teplotné priebehy /tzv. teplotné pulzy/ opakovať, pričom každý teplotný pulz má svoju hodnotu T_{in} ($T_{in1}, T_{in2} \dots$).

Vysokotlakou nitridáciou zliatiny hliník - horčík získaný metalokeramický materiál hliník - nitrid hliníka obsahuje dutiny, pretože bol pripravený procesom tavnej metalurgie, charakterizovanej tvorbou lunkrov. Materiál je preto nutné zhutniť, čo sa robí lisovaním za tepla /550 °C, 1760 MPa, 10 min/. Poslednou etapou prípravy metalokeramického materiálu danou metódou je pretláčanie zlisovaných materiálov za tepla /530 °C, 2900 MPa, redukcia 80 %/, čím výsledný produkt nadobudne štruktúru a vlastnosti analogické ako klasické metalokeramické materiály, pripravené spekaním hliníkových práškov.

Schematicky je priebeh teplotných pulzov znázornený na obrázku. V teplotnom intervale T_{in} až T_{krit} sa realizuje prvý teplotný pulz. Ďalšie teplotné pulzy sú situované do oblasti teplôt pod T_{krit} . Plné čiary na obrázku predstavujú narastanie teploty v dôsledku zvyšovania výkonu tepelného zdroja a tiež uvoľneného reakčného tepla. Prerušované čiary predstavujú pokles teploty v dôsledku znižovania výkonu tepelného zdroja.

Príklad

Príklad sa vzťahuje na množstvo 110 g východiskového materiálu zloženia: 5,12 hmotn. % horčík, 0,30 hmotn. % kremík, 0,20 hmotn. % železo, 0,15 hmotn. % mangán a zvyšok hliník. Vsádzka východiskového materiálu sa uloží do korundového kelímku v autokláve. Vsádzka má valcový tvar o priemere 36 mm a výške 36 mm a na jej okraji je navŕtaný otvor pre zasunutie keramického púzdra s termočlánkom. Autokláva sa uzavrie a použitím rotačnej vývevy sa v nej vytvorí vákuum cca 13,1 Pa. Výveva sa odstaví a do priestoru autoklávy sa vpustí dusík na tlak 0,3 MPa, aby sa pri nábehu na požadovanú teplotu T_{in} /teplota iniciácie/ zabránilo prepálu horčíka. Vsádzka východiskového materiálu sa zahreje indukčným ohrevom na teplotu 1060 °C rýchlosťou cca 50 °C za minútu. Po uplynutí cca 3 minút sa vpustí do priestoru autoklávy dusík na tlak 4 MPa. Teplota vsádzky prechodne poklesne na $T_{in} = 976$ °C a vzápätí začne nitridačná reakcia, charakterizovaná rýchlym narastaním teploty nitridovaného materiálu. Reguláciou výkonu vysokofrekvenčného zdroja sa udržiava rýchlosť narastania teploty na hodnote 0,3 až 0,5 °C . s⁻¹. Po dosiahnutí teploty T_{krit} /teplota kritická/ = 1115 °C sa výkon vysokofrekvenčného zdroja zníži tak, aby teplota poklesla na 1055 °C. Popísaným priebehom teplôt je charakterizovaný prvý teplotný pulz, v priebehu ktorého sa vytvorí znitridovaná zóna hrúbky

201 100

cca 3 mm. Pri teplote 1055 °C sa indukuje druhý teplotný pulz, atď. Teplotný priebeh jednotlivých teplotných pulzov je na obrázku. Charakteristika jednotlivých teplotných pulzov je na tabulke. Každý teplotný pulz je charakterizovaný hodnotami T_{in} - teplota iniciácie teplotného pulzu /°C/, $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ - narastanie teploty s časom /°C s⁻¹/ a ΔT - výška teplotného pulzu /°C/.

V priebehu každého teplotného pulzu sa posunie nitridačný front o určitú vzdialenosť a v priebehu 8 až 9 teplotných pulzov sa znitriduje celý objem vsádzky. V priebehu procesu sa odparí väčšina horčika, pričom jeho časť zostane spolu s ostatnými prísadami, obsaženými vo východiskovom materiáli, v konečnom výrobku vo forme nečistôt. Výsledný materiál pozostáva z 27,7 % hmotnostných nitridu hliníka a zvyšok tvorí hliník spolu s nečistotami, t.j. horčíkom, kremíkom, železom a mangánom, pričom množstvo nečistôt nepresahuje 0,8 % hmotnostných.

S rastúcim počtom teplotných pulzov klesá hodnota T_{in} , ako to plynie z obrázku a tabulky. Zo znitridovaného materiálu sa odstraňuje mechanicky zbytky keramického púzdra termočlánku a nitridovaný materiál sa lisuje za tepla pri teplote 550 °C a tlaku 1760 MPa počas 10 minút. Pretlačovanie lisovaného nitridovaného materiálu sa robí za tepla s redukciou 80 % pri teplote 530 °C a tlakom 2900 MPa.

Metalokeramický hliníkový materiál podľa vynálezu môže nájsť vynikajúce uplatnenie najmä v strojárstve a v energetike, a to tak klasickej, ako i jadrovej.

Tabuľka

Číslo teplotného pulzu	T_{in} /°C/	$\frac{\Delta T}{\Delta t}$ /°C s ⁻¹ /	Výška teplotného pulzu T /°C/
1	976	0,31	140
2	1055	0,38	35
3	1028	0,41	37
4	1003	0,46	38
5	978	0,56	42
6	956	0,70	52
7	940	0,90	52
8	920	1,25	65

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Metalokeramický materiál na báze klníka a nitridu hliníka vyznačujúci sa tým, že pozostáva zo 71,5 až 72,0 % hmotnostných hliníka, 27,7 % hmotnostných nitridu hliníka a zbytok tvorí nečistoty ako horčík, kremík, železo a mangán.
2. Spôsob výroby metalokeramického materiálu podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že zliatina 94,5 až 95,5 hmotn. % hliníka a 4,5 až 5,5 hmotn. % horčika sa po predbežnej evakuácii priestoru autoklávy na tlak 13,1 až 1,31 Pa nitriduje dusíkom v autokláve v pretlaku du-

síka 4 MPa neizotermickou metódou teplotných pulzov, pričom prvý teplotný pulz sa iniciuje pri 976 °C a ďalších 8 teplotných pulzov je indukovaných pri teplotách 1055 °C, 1028 °C, 1012 °C, 978 °C, 956 °C, 940 °C, 920 °C a 923 °C tak, že s rastúcim počtom teplotných pulzov sa mení výška ich teplotných nábehov z 0,31 °C s⁻¹ na 1,25 °C s⁻¹, ďalej sa vytvorený metalokeramický materiál podrobí najskôr lisovaniu za tepla pri 550 °C a 1768 MPa po dobu 10 minút a potom pretláčaním za tepla pri 530 °C a 2900 MPa s redukciou 80 %.

1 výkres

