



(51) МПК
C22C 21/12 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
B22F 9/02 (2006.01)
C22F 1/057 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22C 21/12 (2020.08); C22C 1/04 (2020.08); B22F 9/02 (2020.08); C22F 1/057 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020118803, 08.06.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 08.06.2020

Дата регистрации:
 14.01.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.06.2020

(45) Опубликовано: 14.01.2021 Бюл. № 2

Адрес для переписки:
 121205, Москва, территория инновационного
 центра "Сколково", ул. Луговая, 4, ООО "ЦИС
 "Сколково", Котлов Дмитрий Владимирович

(72) Автор(ы):

Абузин Юрий Алексеевич (RU),
 Неяглов Олег Сергеевич (RU),
 Филиппов Денис Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
 "НАНОКОМ" (ООО НАНОКОМ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2588957 C1, 10.07.2016. RU
 2244761 C1, 20.01.2005. RU 2370567 C2,
 20.10.2008. KR 1020020087811 A, 23.11.2002. RU
 2353698 C2, 27.04.2009.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности к получению порошков квазикристаллических материалов. Способ получения порошка квазикристаллического материала системы Al-Cu-Fe включает перемешивание порошков алюминия, меди и железа при соотношении компонентов, соответствующем области существования квазикристаллической фазы сплава системы Al-Cu-Fe, нагрев полученной смеси порошков для инициирования синтеза квазикристаллического материала и отжиг продукта реакции для стабилизации химического состава квазикристаллического материала в бескислородной атмосфере с последующим измельчением спека до получения порошка заданной дисперсности, при этом нагрев смеси порошков для инициирования синтеза и отжиг осуществляют в вытянутом тигле с диаметром 5-

100 см в квазистационарном режиме синтеза квазикристаллического материала, при котором тигель со смесью порошков вводят в проходную печь с диаметром, на 3-5 мм превышающем диаметр тигля, со скоростью равной скорости передвижения фронта химической реакции синтеза, направленного навстречу движению вводимого тигля, с обеспечением при нагреве смеси порошков постоянного относительно печи теплового поля на фронте химической реакции синтеза и в зоне отжига, при этом протяжённость зоны отжига, формирующейся непосредственно за фронтом химической реакции синтеза, составляет 2 - 5 диаметра тигля. Изобретение направлено на получение качественного порошка квазикристаллического материала с максимальной скоростью, особенно в режиме непрерывного процесса. 6 з.п. ф-лы, 5 ил., 1 табл., 4 пр.

RU 2 740 496 C1

RU 2 740 496 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 21/12 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
B22F 9/02 (2006.01)
C22F 1/057 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22C 21/12 (2020.08); C22C 1/04 (2020.08); B22F 9/02 (2020.08); C22F 1/057 (2020.08)(21)(22) Application: **2020118803, 08.06.2020**(24) Effective date for property rights:
08.06.2020Registration date:
14.01.2021

Priority:

(22) Date of filing: **08.06.2020**(45) Date of publication: **14.01.2021** Bull. № 2

Mail address:

**121205, Moskva, territoriya innovatsionnogo
tsentra "Skolkovo", ul. Lugovaya, 4,000 "TSIS
"Skolkovo", Kotlov Dmitriy Vladimirovich**

(72) Inventor(s):

**Abuzin Iurii Alekseevich (RU),
Neiaglov Oleg Sergeevich (RU),
Filippov Denis Anatolevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoi otvetstvennostiu
"NANOKOM" (OOO NANOKOM (RU))**

(54) **METHOD OF PRODUCING QUASI-CRYSTALLINE MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to powder metallurgy, particularly, to production of powders of quasi-crystalline materials. Method of producing powder of quasi-crystalline material of Al-Cu-Fe system involves mixing powders of aluminum, copper and iron at component ratio corresponding to region of existence of quasi-crystalline phase of alloy of Al-Cu-Fe system, heating the obtained mixture of powders to initiate synthesis of quasi-crystalline material and annealing reaction product to stabilize chemical composition of quasi-crystalline material in oxygen-free atmosphere with subsequent grinding of sinter to obtain powder of specified dispersion, wherein heating of mixture of powders for initiation of synthesis and annealing is carried out in elongated crucible with diameter of 5-100

cm in quasi-stationary mode of synthesis of quasi-crystalline material, in which crucible with powder mixture is fed into feed furnace with diameter 3-5 mm larger than that of crucible at rate equal to that of front of chemical synthesis reaction directed towards movement of introduced crucible, providing, during heating, a mixture of powders of a constant thermal field relative to the furnace at the front of the chemical synthesis reaction and in the annealing zone, wherein the annealing zone, formed immediately behind the front of the chemical synthesis reaction, is 2-5 times the crucible diameter.

EFFECT: invention is aimed at obtaining high-quality powder of quasi-crystalline material with maximum speed, especially in continuous process mode.

7 cl, 5 dwg, 1 tbl, 4 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способам получения порошков металлических материалов с квазикристаллической структурой.

5 Квазикристаллы – интерметаллидные соединения, атомная структура которых характеризуется наличием осей симметрии 5, 8, 10 и 12 порядков. Известно, что соединения металлов с такой кристаллографической структурой обладают уникальными свойствами - высокой твердостью, высокой износостойкостью и антифрикционными свойствами, низкой теплопроводностью и высокой коррозионной стойкостью.

10 Квазикристаллы могут найти широкое применение в качестве наполнителей композиционных материалов триботехнического назначения для снижения коэффициента трения и повышения износостойкости изделий из них, в качестве антифрикционных теплозащитных коррозионностойких покрытий, в качестве добавок к смазочным материалам для увеличения срока службы подшипников качения и снижения расхода и уровня требований к качеству смазки.

Уровень техники

15 Основная задача данного изобретения – существенное повышение производительности процесса получения дешёвого и качественного порошкового квазикристаллического материала промышленным способом.

20 Основными способами получения порошков квазикристаллических материалов являются синтез в жидкой фазе, распыление из расплава и смешение исходных порошковых материалов, образующих квазикристаллическую структуру, с последующей термообработкой и фракционированием по требуемым классам частиц.

25 Известен способ получения квазикристаллического сплава системы Al-Cu-Fe плавлением чистых компонентов, в высокочастотной печи [Jean-Marie Dubois, Song Seng Kang and Alain Perrot Material Science and Engineering. A179/A180, 1994, 122-126].

Полученный таким способом продукт содержит, как правило, помимо квазикристаллической фазы Al-Cu-Fe, значительное количество (десятки процентов) других соединений тех же элементов, что является серьезным недостатком.

30 Известный способ получения квазикристаллической фазы однофазного сплава Al-Cu-Fe с совершенной структурой [C. Janot, M. Audier, M. De Boissieu, J.M. Dubois Europhys. Lett., 14 (4) (1991) 908-911] предполагает после операции переплавки компонентов проведение 24-часового отжига при 730°C, что выдвигает серьезные требования к точности длительного соблюдения температурного режима.

35 Известен способ получения порошка квазикристаллического сплава, по которому сферические частицы порошка с квазикристаллической структурой размером (1 – 100) мкм получают при распылении расплава соответствующего состава, перегретого на (100 – 300)⁰C выше точки плавления, в струе инертного газа под давлением (Патент США №5433978).

40 Недостатком данного способа является вероятность получения порошка неквазикристаллической структуры, так как при недостаточных скоростях кристаллизации капель расплава возможно обратное разложение квазикристаллической структуры, а непосредственный контроль во время производственного цикла затруднен.

45 Известен способ получения порошка квазикристаллического сплава Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂, по которому элементную порошковую смесь соответствующего состава подвергают помолу с механическим легированием в планетарной мельнице в течение (2 – 4) часов с последующим отжигом (Journal of Non – Crystalline Solids, v.312 – 314, октябрь 2002 стр.522 – 526).

Недостатком данного способа является чрезмерное газонасыщение при

продолжительном механическом легировании частиц, что способствует образованию дефектов и получению конечного квазикристаллического порошка низкого качества.

Известен способ получения порошка квазикристаллического материала, по которому подготавливают исходную смесь порошков требуемого состава, перемешивают исходную смесь порошков в высокоэнергетической установке, проводят нагрев и выдержку смеси в бескислородной атмосфере по ступенчатому режиму, причем на первой ступени - при температуре и времени, достаточном для образования переходной фазы прекурсора, а на второй - при температуре и времени, достаточном для превращения переходной фазы прекурсора в квазикристаллическую форму с последующим измельчением спека до получения порошка нужного размера (Патент РФ № 2353698).

Недостатком данного способа является повышенное газонасыщение при механической активации смеси при перемешивании в высокоэнергетической установке, высокие энергетические и временные затраты на проведение двухступенчатого отжига, а также отсутствие механизма прямого контроля за процессом формирования квазикристаллической фазы, приводящее к снижению эффективности процесса за счёт исключения возможности формирования квазикристаллической фазы за один этап. Фактически ведётся контроль за режимом термообработки, безотносительно к процессам формирования соответствующих фаз. Заявляемое решение отличается от данного известного решения режимами осуществления технологического процесса, а также тем, что контроль процесса осуществляют по внешним характеристикам, соответствующим формированию квазикристаллической фазы, не задавая заранее жёстких параметров технологического процесса по температуре и времени выдержке. В известном решении параметры двух процессов (двух этапов) - нагрева и выдержки смеси в бескислородной атмосфере, являются жестко заданными, что определяет невозможность начала второго процесса на первом этапе в силу недостаточности температуры, даже с учётом возможного перегрева смеси. При этом целью первого этапа термообработки является формирование лишь фазы - прекурсора, а формирование квазикристаллической фазы осуществляется на втором этапе. В заявляемом решении процесс инициализации химического взаимодействия означает «включение» единого самопроизвольного экзотермического процесса формирования квазикристаллической фазы, а использование повышенной температуры способствует выравниванию химического состава квазикристаллической фазы по всему объёму. Нарушение режимов, заявленных в изобретении, приводит к получению квазикристалла с включениями других фаз.

Известен способ получения порошка квазикристаллического материала, по которому исходную смесь порошков Al, Cu и Fe, взятых в определенном соотношении - при соотношении алюминия, меди и железа, непосредственно соответствующем области существования квазикристаллической фазы сплава Al-Cu-Fe, перемешивают на воздухе, нагревают в бескислородной атмосфере до $(800 - 1100)^{\circ}\text{C}$ и выдерживают при этой температуре (1 - 2) часа, после завершения процесса полученное спекшееся образование измельчают в порошок нужного размера. Перемешивание проводят вручную в среде жидкого испаряющегося пластификатора под тягой не менее 1 часа до получения однородной смеси и повышения ее вязкости. (Патент РФ №2244761).

Недостатком данного способа является то, что при указанной термообработке контроль процесса осуществляют лишь по конечной температуре, а механизм прямого контроля за процессом формирования квазикристаллической фазы отсутствует. Кроме того, в представленном способе отсутствует регламентация скорости нагрева. При быстром нагреве до высокой температуры более легкоплавкие компоненты частиц

начинают плавиться и перекристаллизовываться, тогда как процесс диффузии не закончился. Поэтому порошок, получаемый данным способом, может иметь недостаточное качество и не на 100% состоять из квазикристаллов требуемого состава. Кроме того, перемешивание порошков осуществляют вручную, пестиком в ступке, что

5 не позволяет достигнуть, во – первых, полной воспроизводимости процесса, а во – вторых, высокой производительности для получения промышленного качества получаемого материала. Использование жидкого пластификатора (изопропилового спирта, этилового спирта, бензина “калоша”) при таком способе перемешивания вызывает необходимость дополнительных мероприятий по охране труда и экологии.

10 Наиболее близким к заявляемому решению является способ получения однофазного квазикристаллического порошкового сплава системы Al–Cu–Fe (Патент РФ №2588957), включающий перемешивание порошков алюминия, меди и железа при соотношении компонентов, соответствующем области существования квазикристаллической фазы сплава системы Al–Cu–Fe, нагрев полученной смеси в камере в бескислородной атмосфере

15 с последующим измельчением спека до получения порошка заданной дисперсности. Нагрев смеси производят до температуры (600-700)°С, обеспечивающей инициализацию экзотермического процесса самопроизвольного формирования квазикристаллической фазы сплава, при этом измеряют текущую температуру нагрева в камере и температуру нагрева смеси порошков. При превышении температуры смеси порошков над текущей

20 температурой нагрева в камере проводят отжиг при температуре (800-1300)°С с обеспечением стабилизации квазикристаллической фазы сплава по всему объему смеси порошков.

Недостатком данного способа является то, что процесс проводят в ограниченном объёме со всестороннем нагревом смеси в печи. В этом случае инициация химической

25 реакции синтеза квазикристаллического соединения происходит случайным образом в одной или нескольких точках локальной положительной флуктуации температуры, когда её значение достигает необходимого для инициации химической реакции синтеза уровня. Реакция начинается, и возникают локальные фронты синтеза,двигающиеся в различных направлениях в сторону максимального прогрева порошковой смеси. При

30 этом, если суммарной температуры, обусловленной полем прогрева порошковой смеси и повышением температуры на фронте реакции, достаточно для инициации реакции перед фронтом, фронт продвигается, если недостаточно - затухает. Подобное развитие процесса приводит к возникновению зон с различным химическим составом внутри прореагировавшей смеси и требует повышения температуры и времени на общую

35 стабилизацию химического состава квазикристаллического соединения. Кроме того, представленное дискретное решение технологического процесса синтеза искомого материала не предполагает простых путей повышения производительности процесса, так как принципиально работает в прерывистом режиме загрузка - термообработка - разгрузка.

40 **Раскрытие изобретения**

Задачей данного изобретения является создание способа получения порошка квазикристаллического материала (квазикристалла) системы Al–Cu–Fe требуемого химического состава высокого качества и с высокой производительностью в промышленном производстве с обеспечением гарантированной проработки всех

45 областей порошковой засыпки исходной смеси порошков в одинаковых условиях, соответствующих оптимальному режиму синтеза квазикристаллического соединения.

Технический результат заключается в обеспечении максимально высокой, и в то же время, оптимальной скорости получения качественного порошка квазикристаллического

материала при минимальных энергетических затратах. Кроме того, предлагаемый способ может быть реализован в режиме непрерывного процесса.

Указанный технический результат достигается за счёт того, что способ получения порошка квазикристаллического материала системы Al–Cu–Fe, включающий
 5 перемешивание порошков алюминия, меди и железа при соотношении компонентов, соответствующем области существования квазикристаллической фазы сплава системы Al–Cu–Fe, нагрев полученной смеси порошков для инициализации химической реакции синтеза квазикристаллического материала и отжиг продукта реакции для стабилизации химического состава квазикристаллического материала в бескислородной атмосфере
 10 с последующим измельчением спека до получения порошка заданной дисперсности, отличающийся тем, что нагрев смеси и отжиг осуществляют в тигле в квазистационарном режиме процесса синтеза квазикристаллического материала, при котором тигель с полученной смесью вводят в проходную печь со скоростью равной скорости передвижения фронта химической реакции синтеза квазикристаллического соединения,
 15 направленной навстречу скорости ввода тигля, обеспечивая при нагреве полученной смеси образование фронта химической реакции синтеза квазикристаллического соединения и теплового поля, которые продвигаются по смеси внутри тигля, при этом тепловое поле на фронте химической реакции синтеза квазикристаллического материала и в зоне отжига остается постоянным и неподвижными относительно печи в течение
 20 прохождения через печь тигля со всей смесью.

Скорость подачи тигля изменяют в пределах (1 - 40) см/мин.

Диаметр тигля составляет (5 - 100) см.

Протяжённость зоны отжига, формирующейся непосредственно за фронтом химической реакции синтеза квазикристаллического материала, составляет (2 - 5)
 25 диаметра тигля.

На фронте химической реакции синтеза квазикристаллического соединения поддерживают температуру (600-900)°С, в зоне отжига – (800-1300)°С.

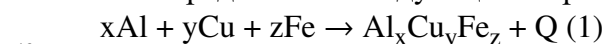
Бескислородную атмосферу в тигле создают посредством использования вакуума, водорода, инертных газов.

30 Исходные порошки берут в соотношении, соответствующем соотношению элементов квазикристалла $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.

Исходные порошки берут в соотношении, соответствующем соотношению элементов квазикристалла $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$.

35 Исходную порошковую смесь в зоне тигля до фронта химической реакции синтеза квазикристаллического материала предварительно прогревают до температуры (200-600)°С.

Обобщённо, экзотермическую химическую реакцию формирования квазикристалла можно представить следующим образом:



где Q - тепло, выделяемое при образовании квазикристалла,

х,у,з - индексы, соответствующие конкретной стехиометрической формуле квазикристалла.

45 Выделившееся тепло приводит к локальному саморазогреву продуктов реакции до температуры T2. Этого тепла недостаточно для разогрева дополнительной порции исходной смеси элементарных порошков от комнатной температуры до температуры инициации реакции, что приводит к затуханию реакции без дополнительного подогрева исходной смеси.

При нагреве исходной смеси порошков до температуры, соответствующей температуре инициации химической реакции синтеза квазикристалла T1 (далее – химическая реакция), выделившегося при реакции тепла будет достаточно для дополнительного нагрева некоторого объёма исходной смеси до требуемой температуры T1 и инициации реакции синтеза в этом объёме. Таким образом возникают условия, при которых формируется фронт экзотермической химической реакции синтеза квазикристаллического материала (далее – фронт синтеза), передвигающийся от областей, в которых уже сформировался квазикристаллический материал в сторону исходной смеси элементарных порошков, нагретых до требуемой температуры.

После засыпки исходной смеси в вытянутый тигель и нагрева до температуры инициации экзотермической химической реакции синтеза квазикристалла T1, в некотором объёме смеси возникнет химическая реакция, происходит самопроизвольный разогрев продукта реакции до температуры T2 и формируется сферический фронт синтеза, распространяющийся радиально во всех направлениях от точки зарождения реакции. При существенном превышении длины тигля над шириной и высотой засыпки смеси, через некоторое время фронт синтеза охватит всё сечение засыпки, выйдет на края засыпки и остановится, а в направлениях отсутствия близких границ засыпки, разделится на два и начнёт плоско параллельно расходиться по тиглю во взаимно противоположных направлениях. Схема развития подобного процесса представлена на Фиг. 2.

Подобное развитие процесса равновероятно и в других областях прогретой до температуры T1 исходной порошковой смеси, что неизбежно приводит к образованию нескольких движущихся навстречу друг другу фронтов синтеза. Схема развития подобного процесса представлена на Фиг. 3.

Подобная ситуация с одновременным формированием множества фронтов синтеза развивается в условиях, описанных в наиболее близком к заявляемому решению способе получения однофазного квазикристаллического порошкового сплава системы Al–Cu–Fe по Патенту РФ №2588957.

Для преодоления недостатков, связанных с развитием множественных фронтов синтеза, получение квазикристалла по заявляемому способу раскрывает внутренний потенциал экзотермической реакции формирования квазикристалла заданного состава в квазистационарном режиме, в котором фронт синтеза, плоско продвигаясь в объёме исходной смеси порошков со скоростью $V_{фр}$, фактически неподвижен относительно внешнего температурного поля из-за согласованного перемещения смеси ему навстречу за счёт подачи тигля со скоростью V_t . Схемы развития процессов представлены на Фиг. 3 - 5.

Внешние воздействия, способные повлиять на состав формируемого соединения, практически отсутствуют, что существенно повышает однородность химического состава получаемого материала, и, соответственно, снижает требования по температуре и времени стабилизирующего отжига. Высокое качество получаемого продукта определяется достаточностью температуры саморазогрева, достигаемой при экзотермическом синтезе квазикристаллического соединения, и времени его нахождения при этой температуре при прохождении шахтной печи за фронтом синтеза для полной стабилизации квазикристаллической фазы по всему объёму. Область за фронтом реакции является областью стабилизации химического состава готового продукта и имеет температуру, близкую к значению T2, без дополнительных действий по её поддержанию в условиях нагрева печи до температуры T1. Высокую производительность процесса достигают поддержанием оптимальных параметров экзотермического процесса в

условиях его квазистационарного осуществления. При подобном проведении синтеза происходит полное использование энергетического потенциала смеси исходных компонентов, обеспечивающее максимальную энергоэффективность процесса при минимальном времени формирования квазикристалла высокого качества.

5 Поставленная задача решается тем, что в способе получения порошка квазикристаллического материала системы Al–Cu–Fe, включающем получение исходной смеси порошков состава, соответствующего типу получаемого кристалла (индексы x, y, z), перемешивание исходной смеси порошков, ее нагрев и отжиг (выдержку) в бескислородной атмосфере с последующим измельчением спека до получения порошка
10 нужной дисперсности, согласно заявляемому изобретению, полученную смесь засыпают в длинный тигель (вытянутую ёмкость), обеспечивают в исходной порошковой засыпке условия, соответствующие неокислительной атмосфере, нагревают смесь до температуры инициации экзотермического процесса самопроизвольного формирования
15 квазикристалла T1 путём введения тигля со смесью в шахтную проходную печь, разогретую до температуры T1, необходимой для синтеза квазикристаллического материала с контролем в процессе нагрева текущей температуры части тигля, находящегося на входе в печь. После инициации, в объёме смеси в тигле возникает фронт синтеза в виде плоского круга, разделяющего прореагировавшую и саморазогревшуюся часть смеси, сформировавшей спек квазикристаллического
20 материала от непрореагировавшей исходной смеси, нагретой до температуры инициации химической реакции, движущегося плоскопараллельно от спека к исходной смеси. При этом тигель вводят в печь со скоростью V_t , соответствующей скорости продвижения фронта синтеза $V_{фр}$. Квазистационарность процесса заключается в том, что фронт синтеза движется относительно смеси внутри тигля, но не перемещается относительно
25 печи. Условием поддержания квазистационарного режима реализации процесса является равенство скорости подачи тигля в печь скорости продвижения фронта химической реакции синтеза (Фиг. 5):

$$V_k = V_{фр} \quad (2)$$

В общем случае, скорость продвижения фронта синтеза $V_{фр}$ не является постоянной
30 и может изменяться в зависимости от локальных условий протекания химической реакции. В силу наличия флуктуаций по плотности порошковой смеси, её микроравномерности, реальной неравномерности исходной температуры смеси и др., интегральная скорость продвижения фронта химической реакции синтеза в режиме реального времени изменяется в некоторых пределах. Для сохранения
35 квазистационарности режима протекания процесса, необходимо постоянно согласовывать скорость подачи тигля с реальной скоростью продвижения фронта синтеза для обеспечения их равенства. Скорость перемещения фронта синтеза определяют по скорости изменения температуры за фронтом синтеза от T1 до T2. Процесс согласования осуществляют специальным механизмом, реализованным на
40 уровне оборудования для проведения синтеза, вносящим коррективы в скорость подачи тигля. Если скорость фронта реакции замедлилась, на такую же величину замедляют и скорость подачи тигля. Соответственно, если скорость фронта реакции увеличилась, скорость подачи тигля сразу же повышают до такого же уровня. Скорость подачи тигля должна изменяться в пределах от 1 до 40 см/мин.

45 Нагрев смеси и подачу тигля в печь согласуют для поддержания режима квазистационарного процесса, обеспечивающего постоянную температуру на фронте синтеза и за ним, в зоне отжига для стабилизации химического состава квазикристаллического материала, в течение прохождения через печь всей смеси. На

фронте синтеза поддерживают температуру T1 в интервале (600-900)°C, в зоне отжига – T2 (800-1300)°C (Фиг. 5). После прохождения через печь всего тигля с засыпкой, его обратным ходом вытягивают из печи, извлекают из тигля синтезированный квазикристалл в виде спека и измельчают спек до получения порошка

5 квазикристаллического материала заданной дисперсности.

Для ускорения процесса нагрева до инициации химической реакции, возможен предварительный прогрев исходной порошковой смеси до температуры (200 - 600)°C.

Бескислородная атмосфера может быть создана любым известным способом, например, посредством использования вакуума, водорода или инертных газов (например, аргона). Перемешивание исходной смеси (без эффекта механической активации и механического легирования) осуществляют на воздухе с использованием любых известных средств, обеспечивающих равномерное распределение компонентов в смеси (планетарная мельница, шаровая мельница, вибросмеситель). Время перемешивания до требуемой равномерности смеси определяют заранее в зависимости

15 от используемого для перемешивания оборудования.

Таким образом, отличительными от наиболее близкого аналога являются признаки, характеризующие процесс нагрева и отжига смеси, которые проводят по квазистационарному режиму, обеспечивающему неизменность температурного поля по длине печи, за счёт точного поддержания равенства скорости самораспространяющегося плоского фронта химической реакции синтеза

20 квазикристаллического соединения скорости введения тигля с исходной смесью в печь.

Краткое описание чертежей

Изобретение поясняется чертежами, на которых раскрыто:

Фиг. 1 – Дифрактограмма квазикристалла системы Al–Cu–Fe, полученного по

25 примерам 1-4.

Фиг. 2 – Схема процесса возникновения фронтов реакции: а) исходное состояние смеси порошков; б) возникновение химической реакции синтеза квазикристалла; с) возникновение фронтов синтеза.

1 - исходная порошковая смесь в тигле; 2 - печь, нагретая до температуры T1 (температура на фронте синтеза); 3 - область химической реакции синтеза квазикристалла

30 с температурой T2; 4 - фронт синтеза.

Фиг. 3 – Схема процесса возникновения фронтов нескольких реакций: а) исходное состояние смеси порошков; б) возникновение химических реакций синтеза квазикристалла; с) возникновение фронтов синтеза.

35 1 - исходная порошковая смесь в тигле; 2 - печь, нагретая до температуры T1 (температура на фронте синтеза); 3 - область химической реакции синтеза квазикристалла с температурой T2; 4 - фронты синтеза.

Фиг. 4 – Схема процесса возникновения единого фронта реакции: а) исходное состояние смеси порошка; б) возникновение химической реакции синтеза квазикристалла; с) возникновение единого фронта синтеза и зоны отжига квазикристалла.

40 1 - исходная порошковая смесь в тигле; 2 - печь, нагретая до температуры T1 (температура на фронте синтеза); 3 - область химической реакции синтеза квазикристалла с температурой T2; 4 - фронт синтеза; 5 - область отжига.

Фиг. 5 – Схема и характеристики квазистационарного режима продвижения фронта реакции образования квазикристалла: а) Распределение температуры при квазистационарном режиме продвижения фронта синтеза; б) Квазистационарный режим продвижения фронта реакции.

1 - исходная порошковая смесь в тигле; 2 - печь, нагретая до температуры T1

(температура на фронте синтеза); 3 - область химической реакции синтеза квазикристалла с температурой T2; 4 - фронт синтеза; 5 - область отжига; 6 - квазикристаллический спек.

Осуществление изобретения

5 Ниже представлено более подробное описание изобретения.

Квазикристаллическая форма интерметаллидного соединения является особой формой состояния твердого тела, не являющейся ни кристаллической, ни аморфной. В отличие от кристаллов, обладающих трансляционной симметрией, в квазикристаллах реализуется мозаичный порядок формирования внутренней структуры. При этом, в
10 отличие от аморфных систем, у них существует дальний порядок в пространственном расположении атомов.

Для достижения технической задачи изобретения, а именно реализации максимально производительного процесса формирования квазикристаллической структуры материала, используются определенные условия нагрева и отжига смеси порошков, а также условия
15 перемешивания исходной смеси. Для формирования качественной смеси исходных порошков её перемешивают во вращающемся барабане со скоростью вращения и временем обработки, подбираемым в соответствии с загрузкой. Например, при загрузке смеси массой от 0,1 до 1,0 кг в барабан валковой мельницы объёмом от 1 до 5 л, достигается качественное перемешивание в течение 0,5 – 1,0 часа при скорости вращения
20 барабана 50 об/мин.

Термообработку перемешанной смеси осуществляют в бескислородной среде с контролем температуры на входе в печь.

На начальном этапе процесса, цилиндрический тигель с засыпанной смесью вводят в проходную шахтную печь с диаметром на (3-5) мм превышающим диаметр тигля.
25 Разница в диаметрах тигля и печи обеспечивает беспрепятственное прохождение тигля через все зоны печи с различной температурой и служит для компенсации теплового расширения тигля. Увеличение этого зазора приводит к необоснованным тепловым потерям и снижению энергоэффективности процесса, снижение зазора может вызвать заклинивание тигля в печи. Диаметр тигля составляет (5 - 100) см

30 После разогрева введённого в печь торца тигля и части исходной порошковой смеси в нём до температуры инициализации химической реакции синтеза квазикристаллического материала T1, в этой области начинается процесс синтеза и возникает фронт синтеза. После этого тигель вводят в печь со скоростью, равной скорости продвижения фронта химической реакции синтеза квазикристалла. Так как
35 скорости фронта синтеза и подачи тигля равны (равенство скоростей поддерживает механизм согласования подачи тигля со скоростью передвижения фронта химической реакции), возникает режим квазистационарного продвижения фронта синтеза квазикристалла через тигель. Это означает, что тепловое поле на фронте синтеза и в зоне отжига, определяющее теплофизические процессы, сопровождающие синтез и
40 отжиг для стабилизации химического состава квазикристаллического материала, хоть и продвигается по тиглю, но остаётся при этом постоянным и неподвижным (после введения тигля на всю длину печи) относительно печи, т.е. температуры в процессе синтеза на фронте синтеза и в зоне отжига различны и не изменяются (постоянны) при продвижении тигля в печи.

45 Существенным фактором качества конечного продукта является формирование единственного фронта синтеза, значительно повышающего однородность его химического состава, что предопределяет меньшие требования к стабилизации химического состава и достаточность применения относительно небольшой зоны

отжига для стабилизации химического состава (протяжённость зоны отжига составляет 2,0 - 5,0 диаметра тигля), формирующейся непосредственно за фронтом синтеза. Для целей стабилизации химического состава квазикристаллического материала, скорость охлаждения не является критической, что определяет возможность извлечения

5 разогретого до T2 продукта без регламентации условий охлаждения.

После прохождения через печь всей засыпки исходного тигля, процесс останавливают, тигель обратным ходом выводят из печи, охлаждают, извлекают спек и размалывают его до получения квазикристаллического порошка требуемой крупности.

Управляющее воздействие на параметры технологического режима направлено на

10 максимальную реализацию внутреннего энергетического потенциала самопроизвольного процесса формирования квазикристаллической структуры и её стабилизацию по объёму засыпки исходных порошков в ходе экзотермического синтеза, что минимизирует энергетические и временные затраты, значительно повышая эффективность производства квазикристалла системы Al-Cu-Fe.

В технических источниках по квазикристаллическим материалам системы Al-Cu-Fe исследованы в основном два стехиометрических состава. Заявляемый способ был апробирован для получения порошка квазикристаллического материала со

15 стехиометрией $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$. Однако заявляемая технология может быть использована и для получения материала со стехиометрическим составом $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$.

Исходную смесь порошков берут при соотношении алюминия, меди и железа, непосредственно соответствующем области существования квазикристаллической фазы сплава Al-Cu-Fe. Требуемый состав достигается точностью шихтовки исходных порошков, что в настоящее время обеспечивается применением электронных весов с

20 точностью взвешивания до второго знака.

Для получения квазикристалла, как правило, используют порошки с размерами частиц от 20 – 60 мкм. В частности, для получения исходной смеси порошков квазикристаллического материала системы $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ могут быть использованы

25 промышленно производимые порошки алюминия (например, марок АСД-1, ПА-4, ПАД-6), меди (например, марки ПМС-1), железа (например, марки ПЖ). Нагрев и отжиг могут быть осуществлены, например, в шахтных проходных печах с температурой нагрева более 900 °С. Для перемещения смеси могут быть использованы тигли из кварца, алунда или нержавеющей стали. Примеры осуществления заявляемого изобретения.

Пример 1. Получение 500 г порошка квазикристаллического материала $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.

Для получения 500 г исходной смеси брали 225 г порошка алюминия, 165 г меди и 110 г железа. Зашихтованную смесь порошков помещали в барабан шаровой мельницы и перемешивали в течение 0,5 часа. Перемешанную смесь в кварцевом тигле с натеканием

30 аргона вводили с требуемой скоростью в шахтную проходную электропечь для проведения нагрева и отжига. Установка и поддержание температуры в печи – 700 °С.

За счёт саморазогрева продукта реакции, за фронтом синтеза происходил

40 самопроизвольный разогрев до уровня температуры отжига – 900 °С. При прохождении тигля через печь, эта температура поддерживалась автоматически без дополнительного изменения параметров печи. Время проведения процесса - 1,5 часа. После прохождения

через печь всей засыпки исходного тигля, процесс останавливали, тигель обратным ходом выводили из печи, охлаждали, извлекали спек и размалывали его до получения

45 квазикристаллического порошка требуемой крупности.

Исследование дифрактограммы полученного порошка показало, что он имеет

квазикристаллическую форму со стехиометрией $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$.

Пример 2. Получение 1000 г порошка квазикристаллического материала $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$.

Для получения 500 г исходной смеси брали 450 г порошка алюминия, 330 г меди и 220 г железа. Зашихтованную смесь порошков помещали в барабан шаровой мельницы и перемешивали в течение 1,0 часа. Перемешанную смесь в кварцевом тигле с натеканием аргона вводили с требуемой скоростью в шахтную проходную электропечь для проведения нагрева и отжига. Установка и поддержание температуры в печи – 700 °С. За счёт саморазогрева продукта реакции, за фронтом синтеза происходил

самопроизвольный разогрев до уровня температуры отжига – 900 °С. При прохождении тигля через печь, эта температура поддерживалась автоматически без дополнительного изменения параметров печи. Время проведения процесса - 1,6 часа. После прохождения через печь всей засыпки исходного тигля, процесс останавливали, тигель обратным ходом выводили из печи, охлаждали, извлекали спек и размалывали его до получения квазикристаллического порошка требуемой крупности.

Исследование дифрактограммы полученного порошка показало, что он имеет квазикристаллическую форму со стехиометрией $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$.

Пример 3. Получение 2800 г порошка квазикристаллического материала $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$.

Загрузка 2800 г смеси определялась максимально возможной для засыпки в кварцевую колбу диаметром 60 мм и длиной 1000 мм.

Для получения 2800 г исходной смеси брали 1260 г порошка алюминия, 924 г меди и 616 г железа. Зашихтованную смесь порошков помещали в барабан шаровой мельницы и перемешивали в течение 1,0 часа. Перемешанную смесь в кварцевом тигле с натеканием аргона вводили с требуемой скоростью в шахтную проходную электропечь для проведения нагрева и отжига. Установка и поддержание температуры в печи – 700 °С. За счёт саморазогрева продукта реакции, за фронтом синтеза происходил

самопроизвольный разогрев до уровня температуры отжига – 900 °С. При прохождении тигля через печь, эта температура поддерживалась автоматически без дополнительного изменения параметров печи. Время проведения процесса - 2,1 часа. После прохождения через печь всей засыпки исходного тигля, процесс останавливали, тигель обратным ходом выводили из печи, охлаждали тигель, извлекали спек и размалывали спек до получения квазикристаллического порошка требуемой крупности.

Исследование дифрактограммы полученного порошка показало, что он имеет квазикристаллическую форму со стехиометрией $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$.

Пример 4.

Пример получения квазикристаллического материала по способу – прототипу. Получение 1000 г. порошка квазикристаллического материала $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$.

Для получения 1000 г исходной смеси брали 450 г порошка алюминия, 330 г меди и 220 г железа. Зашихтованную смесь порошков помещали в барабан шаровой мельницы и перемешивали в течение 1,0 часа. Перемешанную смесь в алундовом тигле помещали в шахтную электропечь с натеканием аргона для проведения нагрева и отжига.

Установили две термопары – в печь и в засыпку. Начальная установка температуры – 700 °С. В момент возникновения саморазогрева порошка в засыпке и перегрева выше температуры в печи, температуру нагрева подняли до температуры отжига 850 °С.

Далее при этой температуре выдерживали засыпку в течение 1,0 часа. Время остывания с принудительным охлаждением – 0,5 час. Полученный после нагрева и выдержки спек

механически измельчали в порошок нужной фракции.

Исследование дифрактограммы полученного порошка показало, что он имеет квазикристаллическую форму со стехиометрией $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.

Сравнительные результаты представлены в таблице.

5 В таблице представлены показатели технологического процесса

Пример	Масса навески, г	Время изготовления, час	Производительность, кг/ч
1	500	1,5	0,33
2	1000	1,6	0,63
3	2800	2,1	1,33
4 (по прототипу)	1000	2,5	0,4

10

Из таблицы видно, что при использовании предлагаемого способа производительность процесса нелинейно зависит от загрузки колбы. Эффективность процесса растёт с ростом загрузки и при максимальной загрузке превышает
15 производительность процесса по прототипу более чем в три раза. При увеличении диаметра тигля и его длины, эффективность процесса возрастает многократно.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения порошка квазикристаллического материала системы Al–Cu–
20 Fe, включающий перемешивание порошков алюминия, меди и железа при соотношении компонентов, соответствующем области существования квазикристаллической фазы сплава системы Al–Cu–Fe, нагрев полученной смеси порошков для инициирования синтеза квазикристаллического материала и отжиг продукта реакции для стабилизации химического состава квазикристаллического материала в бескислородной атмосфере
25 с последующим измельчением спека до получения порошка заданной дисперсности, отличающийся тем, что нагрев смеси порошков для инициирования синтеза и отжиг осуществляют в вытянутом тигле с диаметром 5-100 см в квазистационарном режиме синтеза квазикристаллического материала, при котором тигель со смесью порошков вводят в проходную печь с диаметром, на 3-5 мм превышающем диаметр тигля, со
30 скоростью, равной скорости передвижения фронта химической реакции синтеза, направленного навстречу движению вводимого тигля, с обеспечением при нагреве смеси порошков постоянного относительно печи теплового поля на фронте химической реакции синтеза и в зоне отжига, при этом протяжённость зоны отжига, формирующейся непосредственно за фронтом химической реакции синтеза, составляет 2-5 диаметра
35 тигля.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что скорость ввода тигля составляет 1-40 см/мин.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что на фронте химической реакции синтеза квазикристаллического материала поддерживают температуру 600-900 °С, а в зоне
40 отжига - 800-1300 °С.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что бескислородную атмосферу в тигле создают посредством использования вакуума, водорода, инертных газов.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходные порошки берут в соотношении, соответствующем соотношению элементов квазикристаллического материала
45 $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходные порошки берут в соотношении, соответствующем соотношению элементов квазикристаллического материала $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходную порошковую смесь до инициирования химической реакции синтеза квазикристаллического материала предварительно прогревают до температуры 200-600 °С.

5

10

15

20

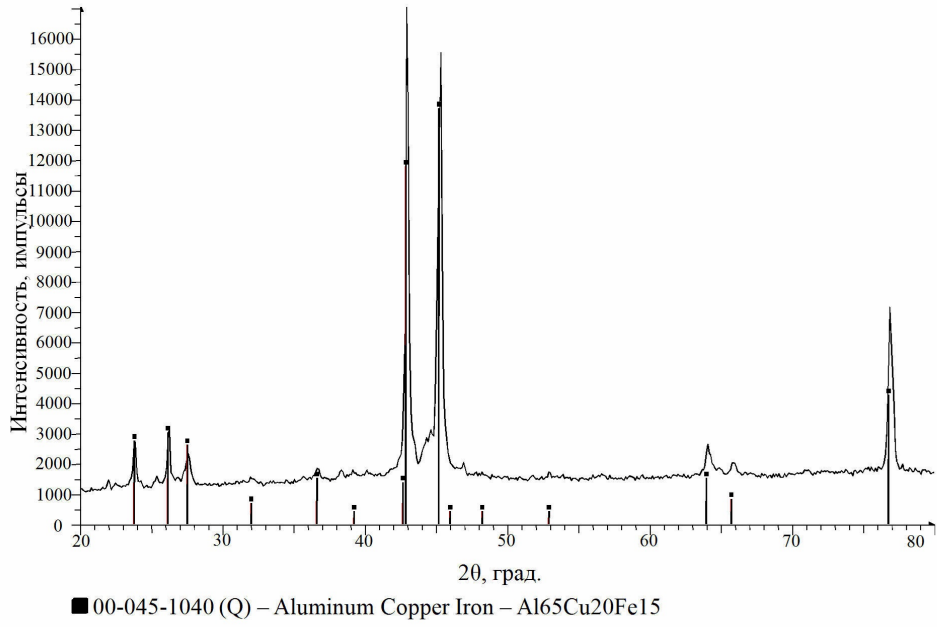
25

30

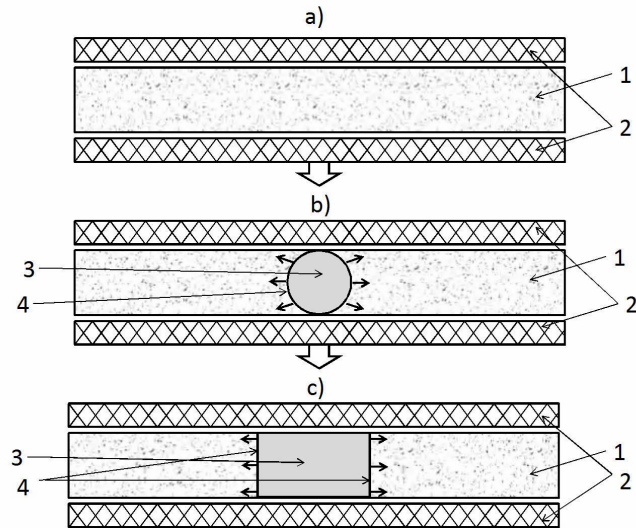
35

40

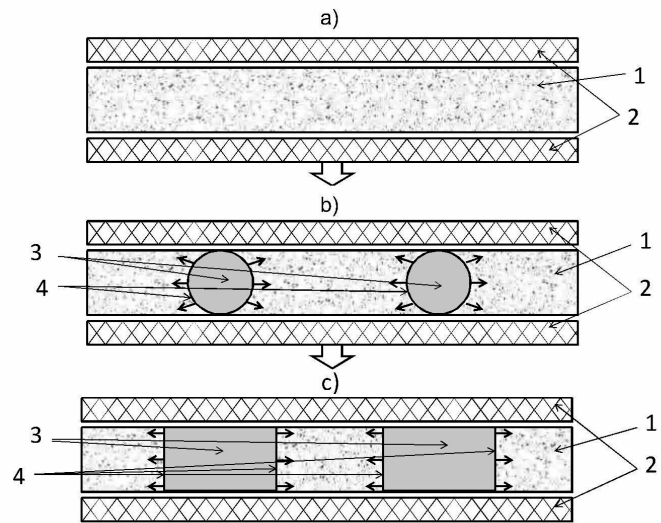
45



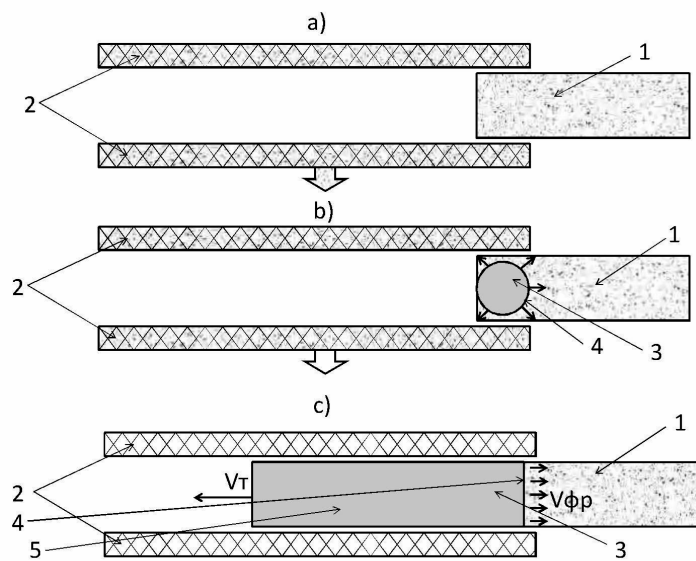
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

