(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 248292 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443145**
(22) Data zgłoszenia: **2022.12.13**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.17 BUP 25/2024**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.11.24 WUP 47/2025**

(51) MKP:
B22F 1/00 *(2022.01)*
B22F 3/00 *(2021.01)*
B22F 9/20 *(2006.01)*
C23C 4/06 *(2016.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL
KGHM POLSKA MIEDŹ SPÓŁKA AKCYJNA, Lubin, PL
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – GÓRNOŚLĄSKI INSTYTUT TECHNOLOGICZNY, Gliwice, PL
UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU, Toruń, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT TECHNOLOGII EKSPLOATACJI, Radom, PL
PLASMA SYSTEM SPÓŁKA AKCYJNA W RESTRUKTURYZACJI, Siemianowice Śląskie, PL
POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
KINGA CZECHOWSKA, Gliwice, PL
ADRIANA WRONA, Gliwice, PL
JACEK MAZUR, Gliwice, PL
MARCIN LIS, Gliwice, PL
PIOTR TOMCZYK, Gliwice, PL
MARIAN CZEPELAK, Gliwice, PL
KATARZYNA BILEWSKA, Gliwice, PL
MAŁGORZATA OSADNIK, Gliwice, PL
MAREK WĘGLOWSKI, Zbrosławice, PL
JERZY DWORAK, Będzin, PL
KRZYSZTOF KWIECIŃSKI, Gierałtowice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Justyna Duda, Gliwice, PL

(54) Tytuł:
Sposób wytworzenia proszku z układu Mo-Ni-B-Re oraz warstwy stopowej z udziałem tego proszku

PL 248292 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania proszku z układu Mo-Ni-B-Re oraz warstwy stopowej z udziałem tego proszku.

Układ Mo-Ni-B obejmuje – związki metali przejściowych na bazie boru tzw. borki o składzie Mo_2NiB_2. Są to materiały charakteryzujące się wyjątkowymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i chemicznymi. Należą do materiałów twardych przeznaczonych do zastosowań w aplikacjach, gdzie wymagana jest odporność na zużycie ścierne. Znane są rozwiązania wytwarzania borkowych materiałów objętościowych poprzez spiekanie w obecności fazy ciekłej w próżni, atmosferze nieutleniającej lub redukcyjnej. Znane rozwiązanie pt.: „Hard sintered alloy" (WO1998005802A1) dotyczy twardych spiekanych stopów opartych na borkach z układu Mo-Ni-B zawierających 35–95% fazy Mo_2NiB_2 oraz fazy wiążącej Ni, dodatkowo wzbogacone metalami: Mn, W, Cr, Cu, Co, Ti, Ta, Hf, Nb, Zr celem poprawy parametrów wytrzymałościowych w szerokim zakresie temperatur, odporności na utlenianie, odporności na korozję, odporności na zużycie ścierne.

Znane jest rozwiązanie pt.: „High corrosion resistant and high strength hard sintered alloy" (JPH05214479A) dotyczące twardego spiekanego cermetalu o zawartości 35% do 95 wt % borku typu M_3B_2(M:Mo,W) oraz Ni jako fazy wiążącej, wzbogacanego metalami: Cr, V, Co, Cu, Nb, Zr, Ti, charakteryzującego się wysoką odpornością na: korozję, zużycie ścierne oraz odpornością na utlenianie, wytrzymałością w wysokich temperaturach, przeznaczonego do zastosowań na elementy maszyn, matryce, części do maszyn do formowania wtryskowego, do ciągnięcia miedzi w warunkach niskich i wysokich temperatur. Znane jest również rozwiązanie spiekanego materiału objętościowego pt.: „Composite material" (JPHO 5320816A) dotyczące materiału kompozytowego zawierającego 30–95% twardej fazy Mo_2NiB_2 i lub $(Mo,W)_2$ NiB_2 oraz metal Ni jako fazy wiążącej, wzbogacony w metale: tantal (Ta) i niob (Nb). Spiek cermetaliczny według wynalazku przeznaczony jest do wykonania elementów form do odlewania aluminium. Pomimo, że materiały borkowo-objętościowe mają doskonałe właściwości to ze względu na problemy z ich produkcją masową mają ograniczone zastosowanie. Jako alternatywne rozwiązania do wykorzystania potencjału materiałów borkowych są powłoki i warstwy na ich bazie wytwarzane metodami termicznymi, które można nanosić na różne mniej odporne na zużycie wyroby stalowe.

Znane jest rozwiązanie pt.: „Highly corrosion-resistant and wearing-resistant member with thermal-spraying deposit and powder for thermal-spraying deposit formation for forming the same" (WO2010103563A1) dotyczące wytwarzania proszków kompozytowych – granulatów na bazie borków typu $Mo_2(Ni,Cr,V)B_2$,$Mo_2(Ni,Cr)B_2$, przeznaczone do natryskiwania warstw metodą naddźwiękowego natryskiwania cieplnego (HVOF) na podłożach metalowych. Warstwy otrzymane wg wynalazku charakteryzują się odpornością na korozję i odpornością na zużycie ścierne, przeznaczone są do ochrony powierzchni metalu przed korozją w stosunku do stopionych żywic fluorowęglowodorowych. Powłoki według wynalazku wytwarzane są z proszków kompozytowych, w skład których wchodzą mieszanki rozdrobnionych surowców: Mo, Ni, B, $Mo_2(Ni,Cr)B_2$ i stopu Hastelloy, $Mo_2(Ni,Cr,V)B_2$ i stopu Hastelloy C. Granulaty proszkowe formowane są w suszarni rozpyłowej oraz spiekane. W przypadku składników elementarnych spiekanie przeprowadzane jest w temperaturze w zakresie 1000°C–1150°C w czasie 30–90 minut, natomiast w przypadku składników fazowych temperatura spiekania wynosi 900°C w czasie 1 h.

Znane jest rozwiązanie pt.: „Thermal spraying composite material containing molybdenum boride and a coat formed by thermal spraying" (US6361581B2) 2002 dotyczące układu trójwarstwowego, w którym wewnętrzną powłokę stanowi powłoka na bazie borku molibdenu o zawartości od 30% do 70% wag. MoB oraz 20–40% niklu (Ni) lub kobaltu (Co), 5–20% wag. chromu (Cr) i 5–10% wag. co najmniej jednego borku metalu spośród borków: Cr, W, Zr, Ni i Nb, wytworzonej przez natryskiwanie dowolną metodą natryskiwania cieplnego w tym natryskiwanie w plazmie z wykorzystaniem gazów procesowych H_2 i Ar. Warstwa przeznaczona jest do ochrony sprzętu mechanicznego przed korozją stopionych metali lekkich i ich stopów: aluminium, cynku. Powłokę według wynalazku otrzymuje się z zaglomeryzowanych proszków. W tym celu surowce w postaci drobnych proszków o średnicy 10 μm lub mniejszej miesza się, aglomeruje i spieka w temperaturach w zakresie 900°C do 1350°C przez 2–4 h, korzystnie w temperaturze 1000°C–1250°C oraz kruszy i klasyfikuje celem pozyskania frakcji ziarnowej o wielkości ziarna z zakresu 5–125 μm, korzystnie 10 do 106 μm.

Znane jest rozwiązanie pt.: „Ternary ceramic thermal spraying powder and method of manufacturing thermal sprayed coating using said powder" (US20180119265A1) dotyczące sposobu formowania powłok na podłożach metalowych, z proszku przeznaczonego do natrysku termicznego składającego się z trójskładnikowych borków z układów: Metal—Mo—B, $Metal_1$-Mo_2—B_2, $Metal_2$—Mo_2—B_2 (gdzie M to metale: Co, Ni albo Fe) o zawartości 20–70% wag., 0–60% wag. dwuskładnikowych borków molibdenu, 0–50% wag. dwuskładnikowych borków metali: Cr, Fe, Ni, W, i Co oraz 0–10% wag. stałego lubryfikantu: BN, WS_2, MoS_2 o rozmiarach nometrycznych lub submikronowych. Powłoki charakteryzują się wysoką odpornością na korozję stopionego cynku i stopów na bazie cynku, wysoką odpornością na szok termiczny oraz lepsze właściwości tribologiczne w niskich i wysokich temperaturach. Proszki wytwarzane są przez mieszanie składników, mielenie, aglomerację, spiekanie lub ponowną aglomerację składników z dodatkiem stałego lubryfikantu. Aglomeracja prowadzona jest na mokrych mieszankach z dodatkami spoiw, wody i środków powierzchniowo różnymi metodami: suszenia rozpyłowego, suszenia bębnowego, liofilizację. Spiekanie aglomeratów prowadzone jest w temperaturze nie niższej niż 900°C i nie wyższej niż 1300°C przez 1 do 1,5 h, 900–1000°C przez 2–4 h, 900°C przez 3 h. Z proszków można wytwarzać powłoki metodami cieplnymi tj. plazmowe natryskiwanie cieplne, natryskiwanie płomieniowe, rozpylanie detonacyjne, natryskiwanie zimnym gazem, natryskiwanie łukowe, naddźwiękowe natryskiwanie cieplne.

Znane jest rozwiązanie pt.: „M_3B_2 Boride Cermet Coating by Sintered Powder" Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd. 54 (2004), które dotyczy powłok cermetalicznych $Mo(W)_2NiB_2$-Ni wytworzonych metodą termicznego natryskiwania naddźwiękowego (HVOF) oraz powłok $Mo_2(Fe,Cr)B_2$-Fe/C nanoszonych metodą spawania plazmowego (PTA). Powłoki wytwarzane są z zaglomeryzowanych proszków, które przygotowywano poprzez mielenie na mokro proszkowych surowców: MoB, Ni, Mo oraz MoB, CrB, TiB_2, Fe, Mo, aglomeryzowaniu metodą suszenia rozpyłowego w osłonie gazu-azotu oraz spiekaniu. Proces spiekania proszku po aglomeryzowaniu wpływa na uzyskanie gęstej warstwy w procesie termicznego natryskiwania. Opracowane warstwy dedykowane są do zastosowań wymagających odporności na zużycie ścierne.

Znane jest rozwiązanie pt.: „Preparation method of Mo_2FeB_2-base metal ceramic coating applied to surface of die steel" (CN104264092A), które dotyczy wytwarzania twardych odpornych na ścieranie powłok borkowych typu Mo_2FeB_2 na powierzchniach matryc stalowych z zastosowaniem mieszanki proszków: Fe, FeB, Mo, B, Cr, Mn, C i techniki natryskiwania plazmowego oraz obróbki termicznej natrysku w piecu próżniowym w temperaturze 1200°C do uzyskania fazy Mo_2FeB_2. Znane jest rozwiązanie pt.: „Fusing of thermal-spray coatings" (US20060121292A1) dotyczące sposobu nakładania powłoki borkowej Mo_2FeB_2 na podłoże metalowe metodą plazmową oraz sposobu połączenia powłoki z podłożem poprzez przetopienie za pomocą lampy łukowej. Powłoka może być stosowana na dowolne części maszyn roboczych np. pojazdy drogowe, ciągniki gąsienicowe, ładowarki, samochody terenowe, samoloty, łodzie, do ochrony przed zużyciem ściernym, deformacją, ciepłem lub korozją. Powłoka wg wynalazku wytwarzana jest w kilku etapach: oczyszczanie podłoża, nanoszenie powłoki oraz ogrzewanie powłoki w celu połączenia powłoki z podłożem poprzez utworzenie obszaru łączącego. Materiałem powłokowym jest mieszanina dwóch lub więcej materiałów proszkowych z układu Fe-Mo-B tj.: Mo, Fe, B, FeB, MoFe, stali stopowej, Cr, Ni, Cr o zawartości Fe w ilości 15–85% wag., Mo 15–85% wag., B 3– 25% wag. Proszki nanoszone są na podłoża metalowe metodą termiczną plazmową z wykorzystaniem palnika plazmowego serii 9MB w obecności gazów procesowych argonu i wodoru, o charakterystyce prądowej: napięcie ok. 62 V, natężenie ok. 525 A i odległości natryskiwania 110 mm. Otrzymaną warstwę wg wynalazku następnie poddaje się ogrzewaniu lampą łukową celem uzyskania dobrego metalurgicznego połączenia powłoki z podłożem. W wyniku zastosowanej techniki otrzymuje się powłokę Mo_2FeB_2, charakteryzują się twardością w granicach 800–1400 HV.

Innym rozwiązaniem wytwarzania powłok na bazie borków molibdenu, wykorzystywanym do poprawy albo zmiany właściwości powierzchni metali, jest technika cieplna wykorzystująca laser jako źródło energii. Obróbka laserowa znajduje się wśród zaawansowanych metod modyfikacji powierzchni metali i stopów. Umożliwia powierzchniowe inkorporowanie twardych cząstek do większości metali i stopów. Warunki obróbki laserowej mogą być wybrane w celu ułatwienia rozpuszczania cząstek w metalu/stopie lub zminimalizowania ich rozpuszczania. Znane są następujące procesy z wykorzystaniem lasera: laserowa obróbka cieplna, laserowe nadkładanie powłok oraz laserowe stopowanie.

Znane jest rozwiązanie „Microstructure and Properties of Laser -Clad Mo_2NiB_2 Cermet Coating on Steel Substrate" Steel Research Int. 86 (2015) No. 3, które dotyczy wytworzenia na podłożu ze stali niskowęglowej warstwy z układu Mo-Ni-B przy wykorzystaniu techniki laserowego nadkładania powłoki

– laser clading (LC). W tym rozwiązaniu mieszankę składników: 10% wag. Cr i 90% wag. mieszanki: Mo, Ni, B (gdzie ilości składników odpowiadały fazie Mo_2NiB_2) z dodatkiem organicznego środka wiążącego umieszczono na powierzchni stalowej pokrytej warstwą Ni, w formie warstwy o grubości 1 mm. Warstwę po wysuszeniu w temp. 70°C oraz poddano obróbce laserem CO_2, w osłonie argonu dostarczanym z prędkością 10 L/min, przy zastosowaniu mocy wiązki lasera 2,5 kW, prędkości topienia 1,5 mm/s. W wyniku zastosowanej techniki uzyskano gęstą i jednorodną powłokę pod względem mikrostruktury, której głównym składnikiem fazowym była faza Mo_2NiB_2 (wytworzona in-situ) otoczona fazą metaliczną (Fe, Ni), charakteryzująca się twardością do 700 HV (w skali Vickersa). Otrzymana w ten sposób warstwa znacznie wpłynęła na poprawę odporności na ścieranie podłoża stalowego.

Przedstawiony wynalazek stanowi rozwiązanie modyfikacji powierzchni stali nierdzewnej – austenitycznej 316L przy użyciu lasera powłoką na bazie borku z układu Mo-Ni-B-Re celem poprawy twardości powierzchni stali. Austenityczna stal nierdzewna 316L jest szeroko wykorzystywana ze względu na wysoką odporność korozyjną, ale z drugiej strony charakteryzuje się niską twardością (<200 HV), co wpływa na słabe właściwości trybologiczne tej stali. Ze względu na strukturę austenityczną stal nie może być utwardzana poprzez zastosowanie obróbki termicznej klasycznej. W związku z powyższym celem wynalazku jest sposób poprawy twardości powierzchni stali nierdzewnej 316L poprzez wykorzystanie techniki stopowania laserowego do przeprowadzenia stopowania powłoki borkowej z układu Mo-Ni--B- Re z materiałem stali nierdzewnej w wyniku czego wytworzona jest na powierzchni stali nowa warstwa stopu z układu Fe-Cr-Ni-Mo-B-Re-Mn o zmienionej mikrostrukturze i ulepszonej twardości w stosunku do materiału stali nierdzewnej.

Istotą wynalazku jest sposób wytworzenia proszku z układu Mo-Ni-B-Re za pomocą termicznego natryskiwania w plazmie, charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie zaprawę stopową NiB(15), proszki molibdenu (Mo) i niklu (Ni) mieli się i suszy, po wysuszeniu mieszanki w temp. 60–80°C w czasie 1–2 h wprowadza się naważkę zmielonego prekursora renu, a następnie składniki poddaje homogenizacji, przy czym udział składników wejściowych w mieszance wynosi: Ni: 2–40% wag., B: 0,4–8% wag. Re: 4–70% wag., Mo: 0,5–70% wag., a po homogenizacji rozpoczyna się drugi etap, w którym mieszankę poddano obróbce termicznej dwustopniowej, polegającej na tym, że pierwszą obróbkę prowadzi się w temperaturze 600–850°C w czasie 0,5–4 h, następnie drugą obróbkę termiczną przeprowadzi się w temperaturze 950–1100°C w czasie 1–3 h, przy czym między pierwszą a drugą obróbką termiczną proszek rozdrabnia się do uzyskania uziarnienia 5–250 μm, po czym warstwa proszku Mo-Ni-B-Re wytwarzana jest poprzez natrysk termiczny, a następnie naniesiony na powierzchnię stali proszek poddaje się działaniu lasera stosując moc wiązki w zakresie 500–3000 W. Prekursor renu stanowi korzystnie nadrenian amonu (NH_4ReO_4). Zaprawę stopową NiB(15), proszki molibdenu (Mo) i niklu (Ni) mieli się w młynie planetarnym kulowym. Pierwszą i drugą obróbkę termiczną prowadzi się w atmosferze wodoru.

Sposób przygotowania proszku z układu Mo-Ni-B-Re według wynalazku został przedstawiony w przykładzie realizacji, w którym opisano najpierw przygotowanie proszku, następnie wytwarzanie warstwy metodą natrysku termicznego, a następnie wytworzenie warstwy stopowej Fe-Cr-Ni-Mo-B-Re-Mn na powierzchni stali nierdzewnej 316L w dwóch przykładach obróbki laserowej.

Proszek z układu Mo-Ni-B-Re wytwarzany jest dwuetapowo. W pierwszym etapie bryłki surowca zaprawy stopowej NiB(15) kruszono na sucho i mielono wstępnie przez 15 minut w obecności acetonu w planetarnym młynie kulowym z misą z węglika wolframu (WC). Do młynka dodano odważone drobne proszki molibdenu (Mo) i niklu (Ni), po czym całość mielono przez 1 h. Do rozmielenia surowców zastosowano kule (WC), których stosunek masy w stosunku do mas surowców wynosił 10:1. Po etapie mielenia mieszankę proszkową poddano wysuszeniu w temp. 70°C w czasie 1 h. Do zmielonej i wysuszonej mieszanki proszkowej NiB(15)+Mo+Ni wprowadzono naważkę drobno rozmielonego prekursora renu w postaci nadrenianu amonu (NH_4ReO_4) i składniki poddano homogenizacji na mokro celem dobrego rozprowadzenia prekursora renu w mieszance. Udział składników wejściowych w mieszance wynosił: NiB(15) – 40% wag., Ni – 1,4% wag., Mo – 58,6% wag., Re – 5% wag. – w przeliczeniu na 100% wag. składników NiB+Ni+Mo.

W drugim etapie zhomogenizowaną drobną mieszankę surowców poddawano obróbce termicznej dwustopniowej. Pierwszą w temperaturze 700°C w atmosferze przepływu wodoru (H_2), z przetrzymaniem w temperaturze przez 1 h. Po pierwszej obróbce termicznej w skład proszku wchodziły fazy: molibden (Mo), borki Ni_2B, Ni_3B oraz faza MoNi ($M_{0.09}Ni_{0.91}$), co obrazuje Fig. 1. Drugą obróbkę termiczną przeprowadzono w temperaturze 1050°C w atmosferze wodoru z przetrzymaniem 1 h. Pomiędzy pierwszą a drugą obróbką termiczną proszek poddano procesowi rozdrabniania i klasyfikacji celem pozyskania proszku o uziarnieniu nie przekraczającym 250 μm.

Po drugiej obróbce termicznej w skład proszku wchodziły fazy: borek Mo_2NiB_2 oraz fazy typu MoNi, co obrazuje dyfraktogram XRD – Fig. 2. Właściwości proszku to: gęstość = 7,33 g/cm^3, powierzchnia właściwa BET = 0,087 m^2/g, rozkład wielkości ziaren: d10 = 10 μm, d50 = 33 μm, d90 = 86 μm.

Otrzymany proszek według wynalazku poddano obserwacjom mikroskopowym i analizie składu chemicznego w mikroobszarach. Fig. 3 przedstawia mikrostrukturę proszku. Fig. 4 przedstawia mapy rozkładu pierwiastków: Re, B, Mo, Ni oraz O w mikroobszarach mikrostruktury proszku. W tabelach: Tab. 1 i Tab. 2 zamieszczono ilościowy skład chemiczny (w % wag. i % at.) pierwiastków dla przykładowego mikroobszaru Fig. 5 mikrostruktury proszku.

Tab. 1. Proszek – analiza punktowa pierwiastków: Mo, Re, Ni, B oraz O (w % wag.)

Nr punktu	O	B	Mo	Re	Ni
	% wag.				
Punkt 1	1.57	7.76	71.24	0.00	19.43
Punkt 2	0.76	28.55	13.56	0.00	57.14
Punkt 3	0.73	6.33	69.85	0.00	23.09
Punkt 4	0.53	0.24	32.76	0.00	66.47
Punkt 5	0.30	3.75	53.14	0.00	42.82
Punkt 6	1.14	1.37	45.57	22.15	29.77
Punkt 7	0.40	0.13	36.91	11.91	50.66
Punkt 8	0.50	0.20	41.61	18.63	39.07

Tab. 2. Proszek – analiza punktowa pierwiastków: Mo, Re, Ni, B oraz O (w % at.)

Nr punktu	O	B	Mo	Re	Ni
	% at.				
Punkt 1	5.20	37.99	39.30	0.00	17.51
Punkt 2	1.25	69.44	3.72	0.00	25.59
Punkt 3	2.59	33.43	41.54	0.00	22.44
Punkt 4	2.17	1.44	22.34	0.00	74.05
Punkt 5	1.12	21.03	33.60	0.00	44.25
Punkt 6	5.47	9.73	36.58	9.16	39.05
Punkt 7	1.83	0.86	28.54	4.75	64.02
Punkt 8	2.51	1.44	34.73	8.01	53.30

Następnie warstwa na bazie proszku układu Mo-Ni-B-Re wytwarzana jest metodą natrysku termicznego (atmospheric plasma spray – APS) z wykorzystaniem plazmy, gdzie gazami procesowymi był wodór (H_2) i argon (Ar). Parametry natryskiwania warstwy: H_2 – przepływ 9 l/min, Ar – przepływ 54 l/min, gaz nośny: Ar, palnik: F4, natężenie prądu: 530A, 6 przejść, odległość natryskiwania: 110 mm, podłoże – stal 316L (wymiary: 3x70x165 mm^3), parametry proszku: mediana 33 μm, powierzchnia właściwa 0,087 m^2/g, gęstość 7,33 g/cm^3. W wyniku zastosowanego natryskiwania termicznego otrzymano warstwę o grubości <200 μm, wzbogaconą w ren (Re), gdzie głównym składnikiem fazowym warstwy była faza borku Mo_2NiB_2 oraz w mniejszości fazy MoB, Mo, MoNi i $Mo_{1.08}Ni_{2.92}$, co obrazuje dyfraktogram XRD – Fig. 6. Warstwę uzyskaną według wynalazku poddano obserwacjom mikroskopowym i analizie składu chemicznego w mikroobszarach.

Fig. 7 prezentuje obraz elektronowy mikrostruktury powłoki, a Fig. 8 przedstawia mapy rozkładu pierwiastków: Re, B, Mo, Ni oraz O.

W tabelach: Tab. 3 i Tab. 4 zamieszczono ilościowy skład chemiczny (w % wag. i % at.) pierwiastków dla przykładowego mikroobszaru mikrostruktury powłoki na Fig. 9.

Tab. 3. Warstwa – analiza punktowa pierwiastków: Mo, Re, Ni, B oraz O (% wag.).

Nr punktu	O	B	Mo	Re	Ni
	%wag.				
Punkt 1	0.43	1.82	58.80	3.30	35.65
Punkt 2	0.73	1.13	62.33	5.38	30.44
Punkt 3	0.73	1.10	61.85	5.15	31.17
Punkt 4	0.73	1.34	61.19	5.34	31.40
Punkt 5	0.87	3.85	60.12	4.06	31.11
Punkt 6	0.60	1.39	43.43	1.64	52.94
Punkt 7	0.73	4.11	54.84	0.53	39.79
Punkt 8	0.86	0.54	66.22	4.52	27.86

Tab. 4. Warstwa – analiza punktowa pierwiastków: Mo, Re, Ni, B oraz O (% at.).

Nr punktu	O	B	Mo	Re	Ni
	%at.				
Punkt 1	1.88	11.77	42.76	1.24	42.36
Punkt 2	3.37	7.73	48.25	2.15	38.51
Punkt 3	3.39	7.52	47.73	2.05	39.31
Punkt 4	3.33	9.02	46.53	2.09	39.02
Punkt 5	3.41	22.40	39.46	1.37	33.36

Nr punktu	O	B	Mo	Re	Ni
	%at.				
Punkt 6	2.46	8.41	29.60	0.57	58.96
Punkt 7	2.73	22.65	34.06	0.17	40.39
Punkt 8	4.17	3.86	53.38	1.88	36.71

Obróbka laserowa – przykład 1

Po natrysku plazmą następuje wytworzenie warstwy stopowej z układu Fe-Cr-Ni-Mo-B-Re-Mn na powierzchni stali nierdzewnej 316L za pomocą lasera CO_2 poprzez przetopienie powłoki Mo-Ni-B-Re z powierzchnią stali nierdzewnej 316L, stosując moc wiązki P=2000 W i prędkość przetopienia 0,3 m/min. układano ściegi z zakładką 2,5 mm. Szerokość pojedynczego ściegu wynosiła ok. 5,5 mm. Ściegi układane były w jednym kierunku, z wleczoną dyszą gazu osłonowego. Zastosowano gaz osłonowy – argon o przepływie 12 l/min. Stosowano współosiową dyszę gazu osłonowego. Odległość dyszy gazu osłonowego od powierzchni przetapianego materiału wynosiła 100 mm. Dysza pochylona była o 10 stopni przeciwnie do kierunku ruchu. W wyniku zastosowanego przykładu otrzymano warstwę stopową z układu Fe-Cr-Ni-Mo-B-Re-Mn o grubości < 400 μm. Warstwę uzyskaną według sposobu poddano obserwacjom mikroskopowym i analizie składu chemicznego w mikroobszarach. Fig. 10 prezentuje obraz elektronowy mikrostruktury powłoki stopowej na stali nierdzewnej 316L z zaznaczonymi mikroobszarami, w których analizowano skład chemiczny. W tabelach: Tab. 5 i Tab. 6 zamieszczono ilościowy skład chemiczny (w % wag. i % at.) z wybranych mikroobszarów warstwy stopowej – obszary nr 1–4 oraz dla podłoża – stali nierdzewnej – obszary nr 5–6. Fig. 11 przedstawia przykład komórkowej budowy mikrostruktury otrzymanej warstwy stopowej: Fe-Cr-Ni-Mo-B-Re-Mn. Mikrotwardość warstwy stopowej mierzona metodą pomiaru odcisku Vickersa wynosiła w zakresie 220–330 $HV_{0,5}$, średnia wartość 259,1 $HV_{0,5}$, (dla 12 punktów pomiarowych), gdzie w przypadku stali mikrotwardość wynosiła średnio 164,1 HV_1.

Tabela 5. Średnie zawartości pierwiastków w mikroobszarach mikrostruktury dla Fig. 10 [% wag.]

Nr obszaru		B	Mo	Fe	Cr	Re	Ni	Mn
Obszar 1	Warstwa stopowa	0.75	10.95	61.30	13.39	0.20	13.03	0.38
Obszar 2		1.19	10.37	60.76	14.06	0.60	12.52	0.49
Obszar 3		1.22	11.62	59.38	13.86	0.92	12.65	0.36
Obszar 4		1.27	11.66	58.88	14.23	0.90	12.63	0.43
Obszar 5	Stal	0.04	2.23	69.69	17.27	0.01	9.87	0.89
Obszar 6		0.06	2.17	69.56	17.32	0.00	10.06	0.83

Tabela 6. Średnie zawartości pierwiastków w mikroobszarach mikrostruktury dla Fig. 10 [% at.]

Nr obszaru		B	Mo	Fe	Cr	Re	Ni	Mn
Obszar 1	Warstwa stopowa	3.90	6.45	62.07	14.57	0.06	12.56	0.39
Obszar 2		6.13	6.00	60.36	15.00	0.18	11.84	0.49
Obszar 3		6.32	6.76	59.37	14.88	0.27	12.03	0.36
Obszar 4		6.54	6.77	58.75	15.25	0.27	11.99	0.43
Obszar 5	Stal	0.20	1.30	69.66	18.55	0.00	9.39	0.90
Obszar 6		0.30	1.26	69.47	18.58	0.00	9.56	0.85

Obróbka laserowa – przykład 2

W tym przykładzie wytworzenie warstwy stopowej z układu Fe-Cr-Ni-Mo-B-Re-Mn na powierzchni stali nierdzewnej 316L wykonano za pomocą lasera CO_2 poprzez przetopienie powłoki Mo-Ni-B-Re z powierzchnią stali nierdzewnej 316L, stosując moc wiązki P = 3000 W i prędkość przetopienia

0,3 m/min. Układano ściegi z zakładką 2,5 mm. Szerokość pojedynczego ściegu wynosiła ok. 5,5 mm. Ściegi układane były w jednym kierunku, z wleczoną dyszą gazu osłonowego. Zastosowano gaz osłonowy – argon o przepływie 12 l/min. Stosowano współosiową dyszę gazu osłonowego. Odległość dyszy gazu osłonowego od powierzchni przetapianego materiału wynosiła 100 mm. Dysza pochylona była o 10 stopni przeciwnie do kierunku ruchu. W wyniku zastosowanego przykładu otrzymano warstwę stopową z układu Fe-Cr-Ni-Mo-B-Re-Mn o grubości <900 μm. Warstwę uzyskaną według sposobu poddano obserwacjom mikroskopowym i analizie składu chemicznego w mikroobszarach. Fig. 12 prezentuje obraz elektronowy mikrostruktury powłoki z zaznaczonymi mikroobszarami, w których analizowano skład chemiczny. W tabelach: Tab. 7 i Tab. 8 zamieszczono ilościowy skład chemiczny (w % wag. i % at.) z wybranych mikroobszarów warstwy stopowej – obszary nr 1–6. Fig. 13 przykład komórkowej budowy mikrostruktury otrzymanej warstwy stopowej: Fe-Cr-Ni-Mo-B-Re-Mn z zaznaczonymi punktami, w których analizowano punktowy skład chemiczny. W tabelach 9 i 10 przedstawiono wyniki punktowych analiz składu chemicznego dla Fig. 13.

Fig. 14 przedstawia mapy rozkładu pierwiastków: Fe, Cr, Ni, Mo, B, Re, Mn dla wybranego mikroobszaru warstwy stopowej. Mikrotwardość warstwy stopowej mierzona metodą odcisku Vickersa mieściła się w zakresie 260–440 $HV_{0,5}$, średnia wartość $300V_{0,5}$, gdzie w przypadku stali mikrotwardość wynosiła średnio 164,1 HV_1.

Tabela 7. Średnie zawartości pierwiastków w mikroobszarach mikrostruktury dla Fig. 12 [% wag.]

Nr obszaru	B	Mo	Fe	Cr	Re	Ni	Mn
Obszar 1	1.34	9.46	60.95	14.33	0.82	12.60	0.50
Obszar 2	1.35	9.64	60.75	14.86	0.34	12.52	0.54
Obszar 3	1.45	9.58	61.04	14.52	0.46	12.40	0.56
Obszar 4	1.54	10.09	60.50	14.21	0.75	12.39	0.52
Obszar 5	1.41	9.81	60.56	14.31	0.77	12.57	0.58
Obszar 6	1.25	10.59	60.57	13.76	0.85	12.53	0.45

Tabela 8. Średnie zawartości pierwiastków w mikroobszarach mikrostruktury dla Fig. 12 [% at.]

Nr obszaru	B	Mo	Fe	Cr	Re	Ni	Mn
Obszar 1	6.81	5.43	60.05	15.17	0.24	11.81	0.50
Obszar 2	6.83	5.51	59.65	15.67	0.10	11.70	0.54
Obszar 3	7.33	5.46	59.72	15.26	0.13	11.55	0.56
Obszar 4	7.80	5.75	59.24	14.94	0.22	11.54	0.51
Obszar 5	7.17	5.61	59.55	15.11	0.23	11.75	0.57
Obszar 6	6.39	6.13	60.22	14.69	0.25	11.85	0.46

Tabela 9. Składy chemiczne analizy punktowej dla Fig. 13 [% wag.]

Nr obszaru	B	Mo	Fe	Cr	Re	Ni	Mn
Punkt1	3.03	21.86	48.58	15.87	0.61	9.52	0.53
Punkt 2	5.02	23.22	45.60	17.23	0.46	7.94	0.55
Punkt3	4.27	23.71	45.97	17.27	0.62	7.62	0.54
Punkt4	0.09	5.53	66.37	13.69	0.67	13.17	0.49
Punkt5	0.11	5.48	66.26	13.50	0.83	13.32	0.50
Punkt6	0.16	5.55	66.26	13.36	0.85	13.34	0.48

Tabela 10. Składy chemiczne analizy punktowej dla Fig. 13 [% at.]

Nr obszaru	B	Mo	Fe	Cr	Re	Ni	Mn
Punkt1	15.09	12.26	46.80	16.43	0.18	8.72	0.52
Punkt2	23.18	12.09	40.80	16.55	0.12	6.75	0.50
Punkt3	20.34	12.74	42.43	17.12	0.17	6.69	0.51
Punkt4	0.45	3.29	67.75	15.01	0.20	12.79	0.51
Punkt5	0.56	3.26	67.66	14.81	0.26	12.94	0.52
Punkt6	0.86	3.29	67.54	14.62	0.26	12.93	0.49

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytworzenia proszku z układu Mo-Ni-B-Re oraz warstwy stopowej z udziałem tego proszku za pomocą termicznego natryskiwania w plazmie oraz obróbce laserowej, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie zaprawę stopową NiB(15), proszki molibdenu (Mo), i niklu (Ni) mieli się i suszy, po wysuszeniu mieszanki w temp. 60–80°C w czasie 1–2 h wprowadza się naważkę zmielonego prekursora renu, a następnie składniki poddaje homogenizacji, przy czym udział składników wejściowych w mieszance wynosi: Ni: 2–40% wag., B: 0,4–8% wag., Re: 4–70% wag., Mo: 0,5–70% wag., a po homogenizacji rozpoczyna się drugi etap, w którym mieszankę poddano obróbce termicznej dwustopniowej, polegającej na tym, że pierwszą obróbkę prowadzi się w temperaturze 600–850°C w czasie 0,5–4 h, następnie drugą obróbkę termiczną przeprowadzi się w temperaturze 950–1100°C w czasie 1–3 h, przy czym między pierwszą a drugą obróbką termiczną proszek rozdrabnia się do uzyskania uziarnienia 5–250 μm, po czym warstwa proszku Mo-Ni-B-Re wytwarzana jest poprzez natrysk termiczny, a następnie naniesiony na powierzchnię stali proszek poddaje się działaniu lasera stosując moc wiązki w zakresie 500–3000 W.
2. Sposób wytworzenia proszku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że prekursor renu stanowi korzystnie nadrenian amonu (NH_4ReO_4).
3. Sposób wytworzenia proszku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zaprawę stopową NiB(15), proszki molibdenu (Mo) i niklu (Ni) mieli się w młynie planetarnym kulowym.
4. Sposób wytworzenia proszku według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwszą i drugą obróbkę termiczną prowadzi się w atmosferze wodoru.

Rysunki

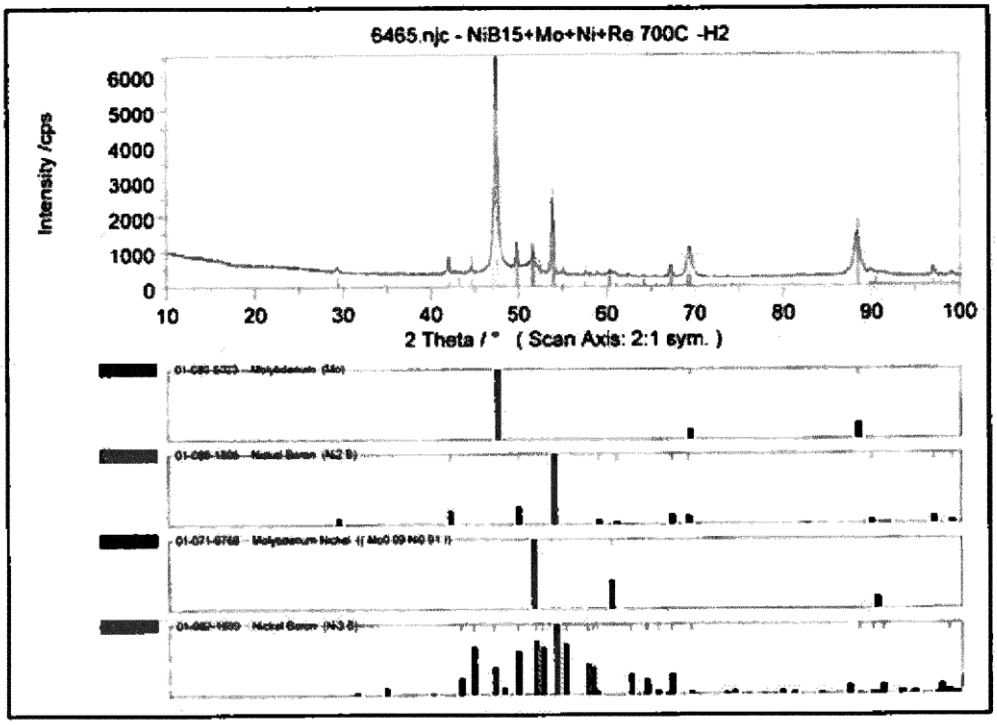


Fig. 1.

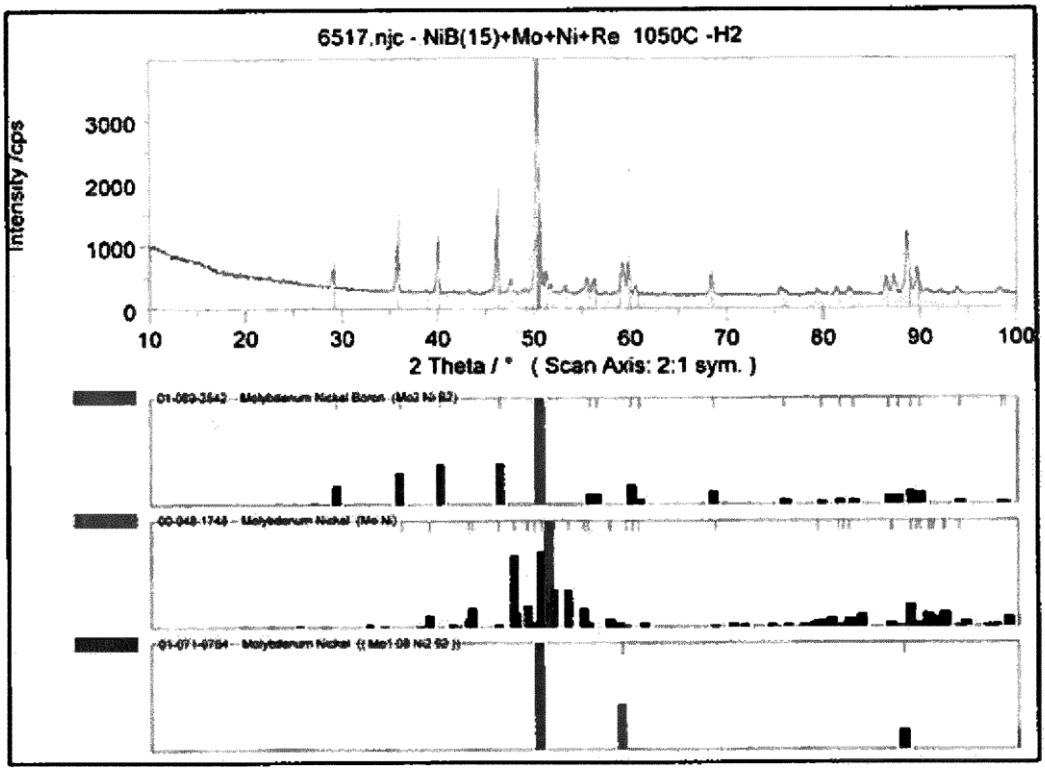


Fig. 2.

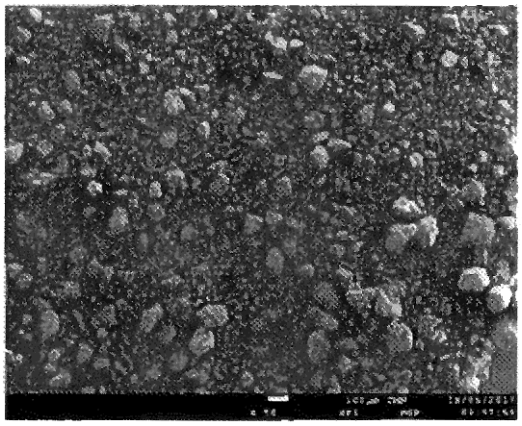


Fig. 3.

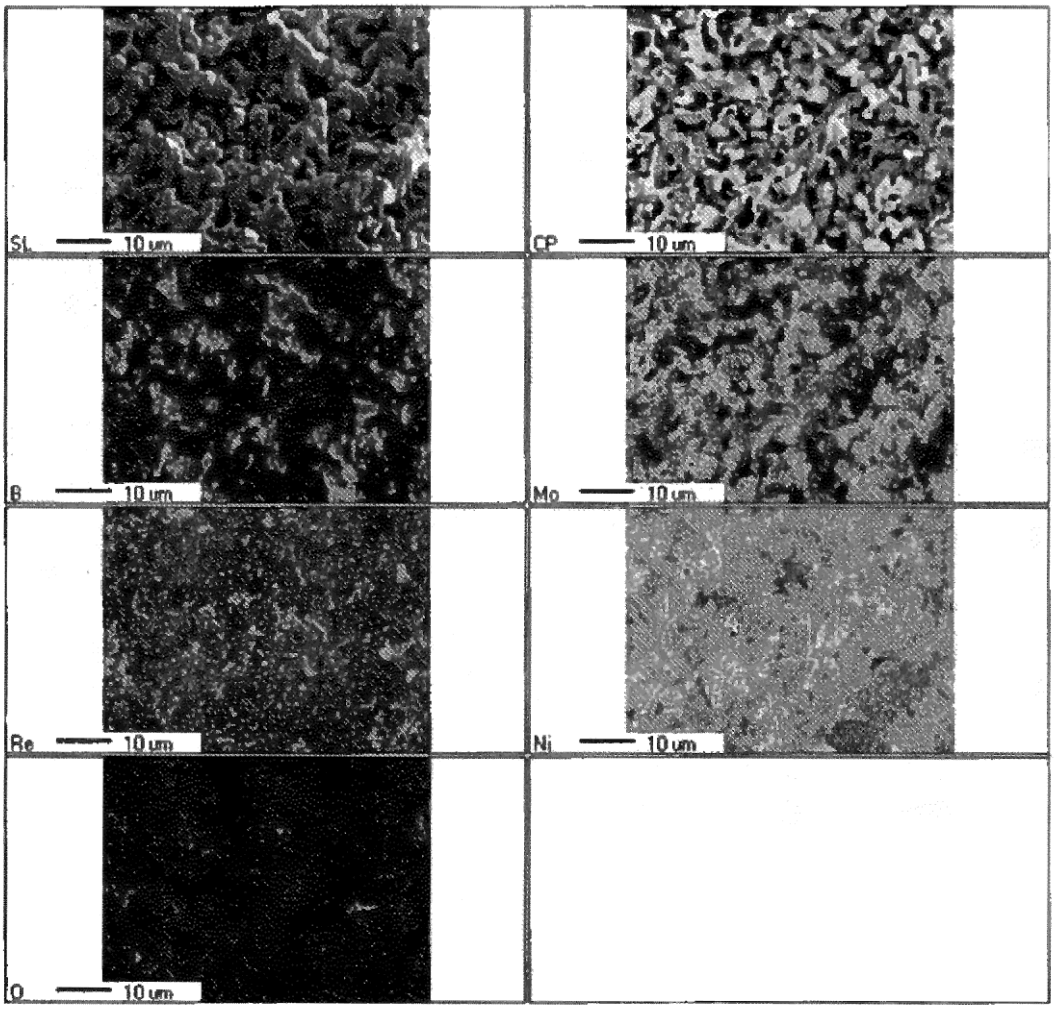


Fig. 4.

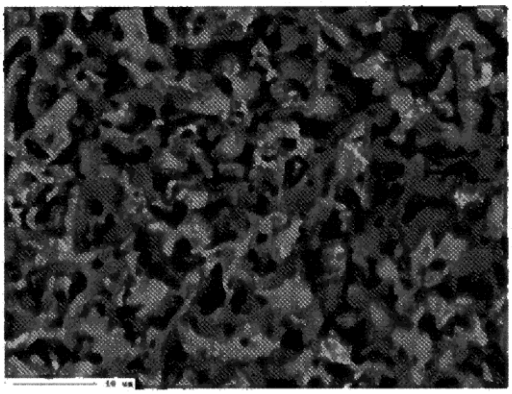


Fig. 5.

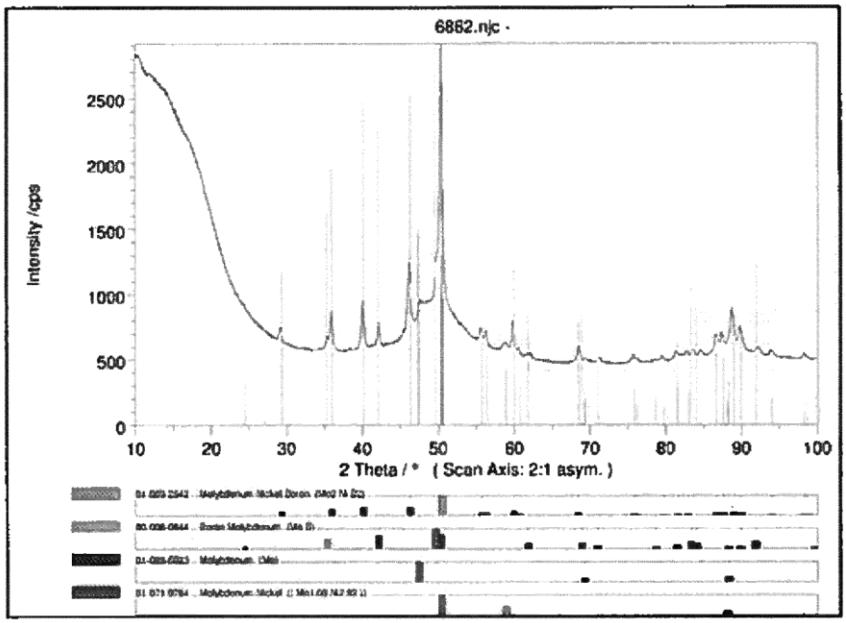


Fig. 6.

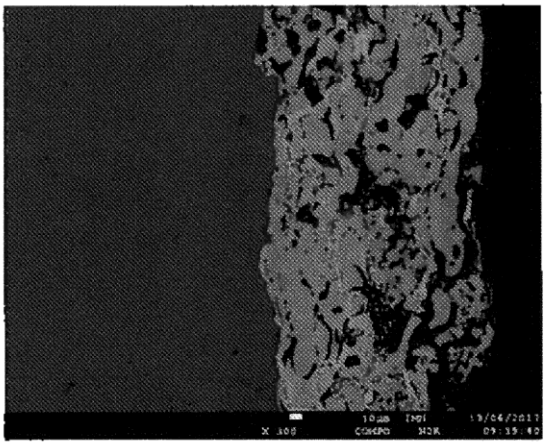


Fig. 7.

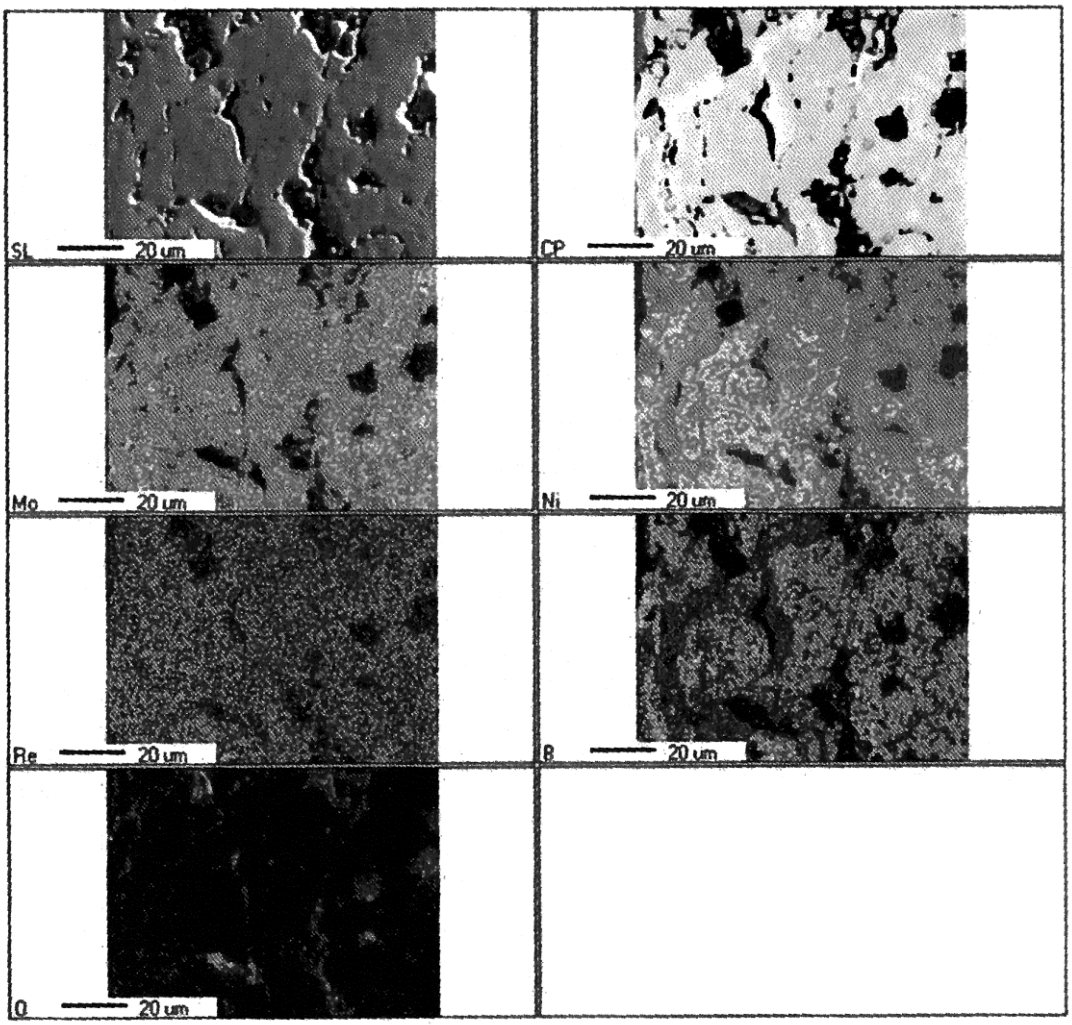


Fig. 8.

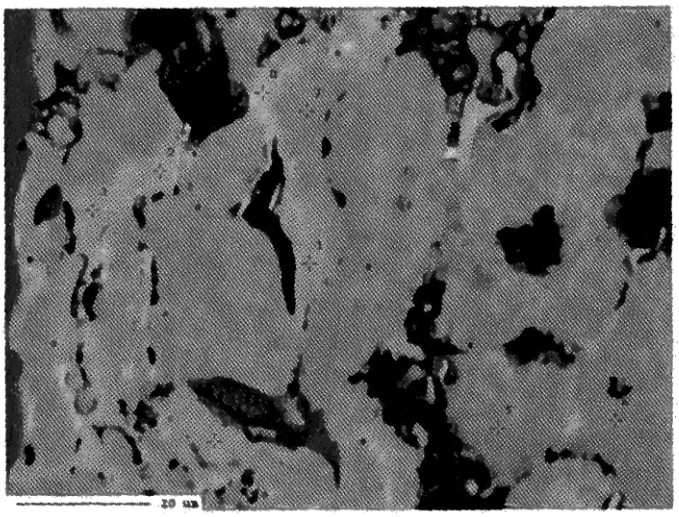


Fig. 9.

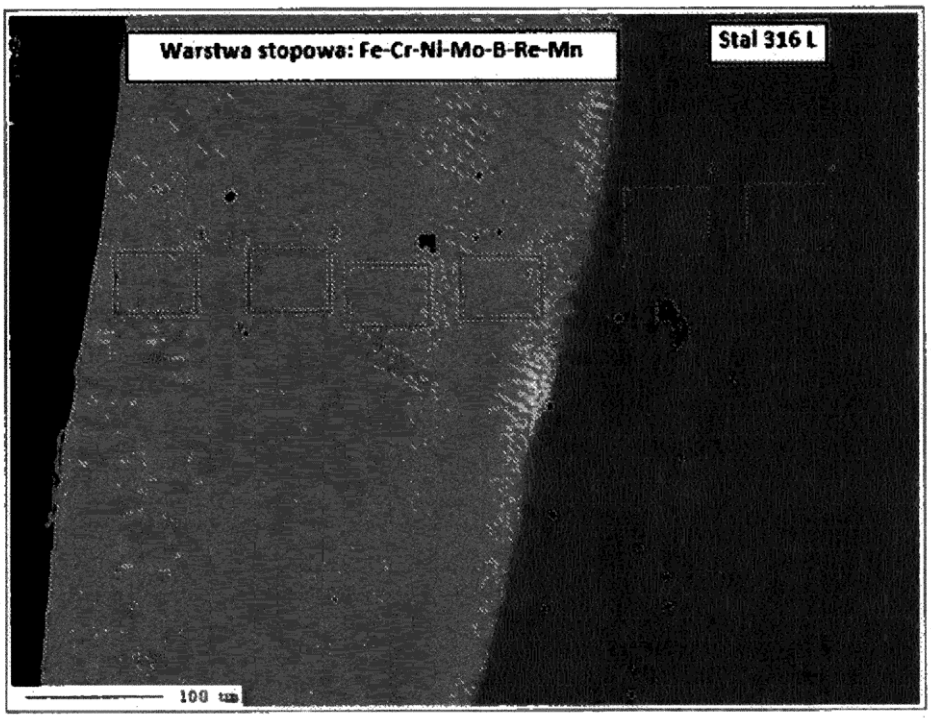

Warstwa stopowa: Fe-Cr-Ni-Mo-B-Re-Mn
Stal 316 L
100

Fig. 10.

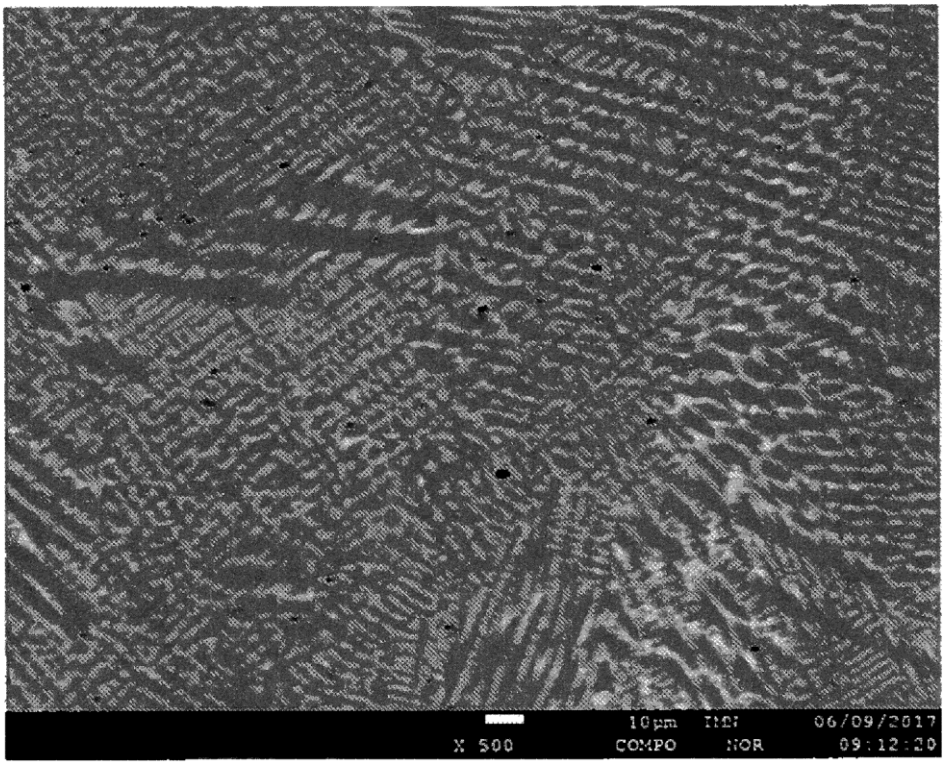

10µm
X 500
COMPO
NOR
06/09/2017
09:12:20

Fig. 11.

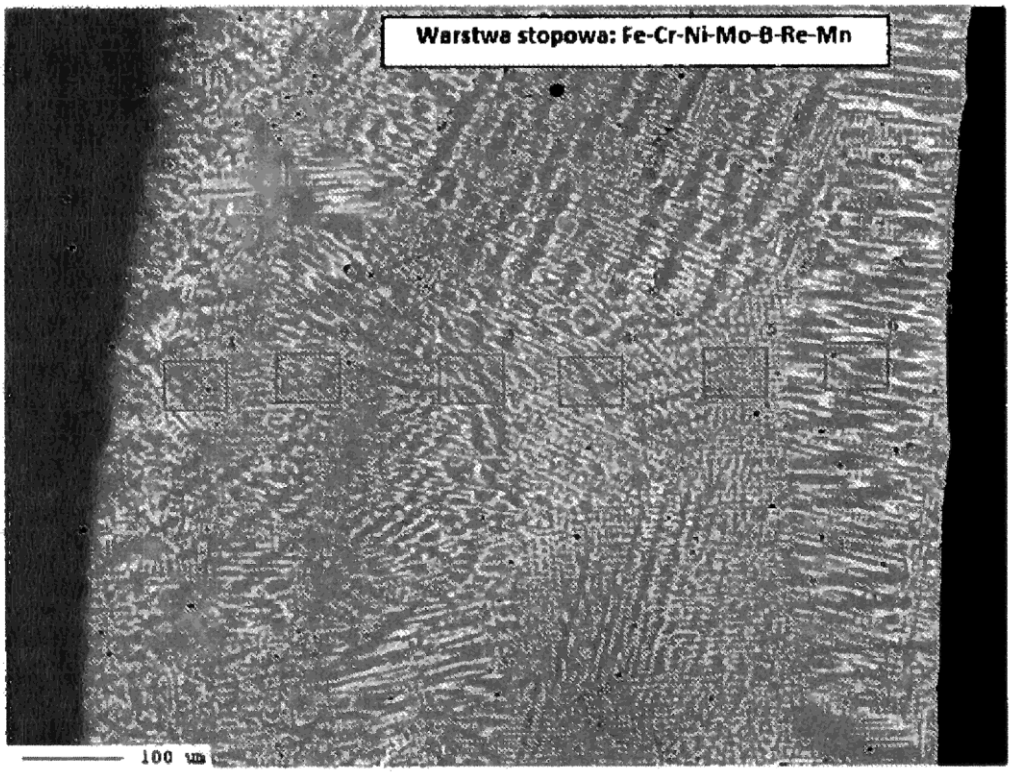


Fig. 12.

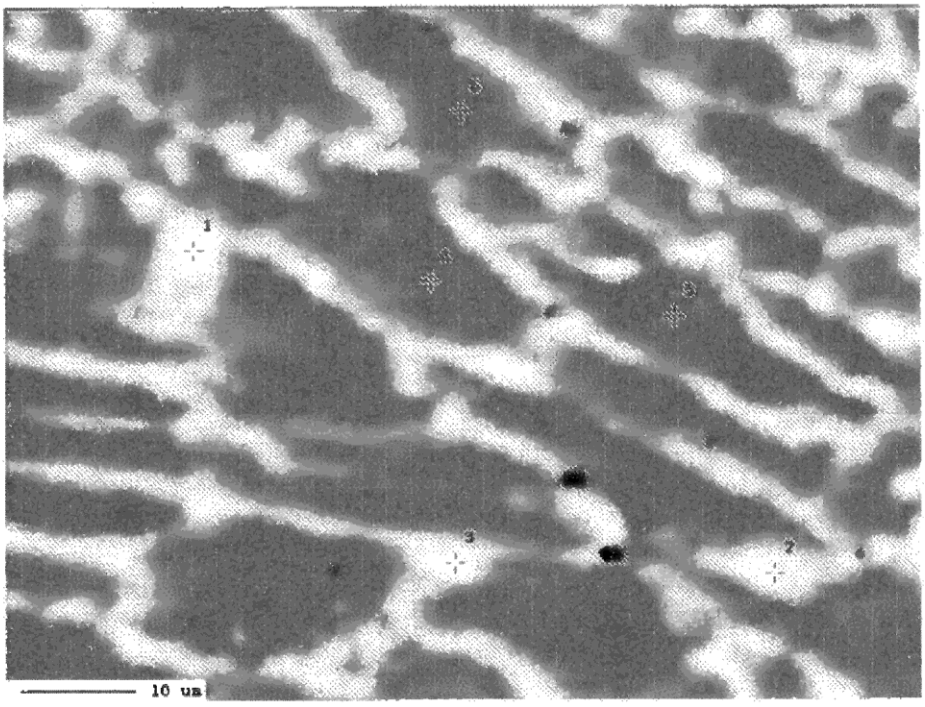


Fig. 13.

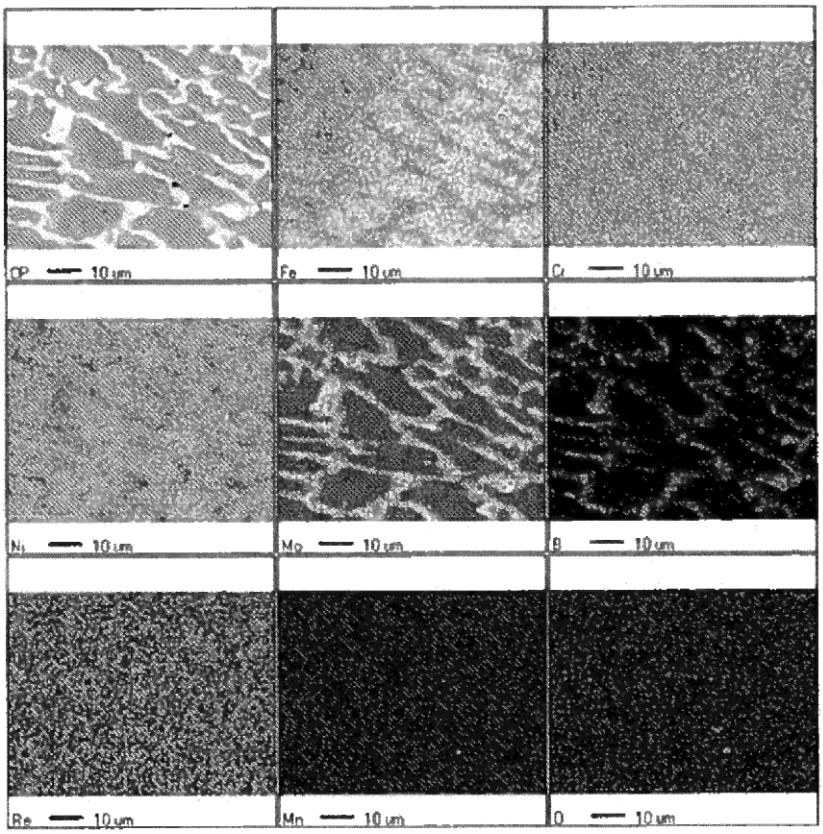

OP 10 µm
Fe 10 µm
Cr 10 µm
Ni 10 µm
Mo 10 µm
B 10 µm
Re 10 µm
Mn 10 µm
O 10 µm

Fig. 14.