



(51) МПК
B22F 9/14 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)
B01J 2/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B22F 9/14 (2022.05); B22F 2009/043 (2022.05); B01J 2/04 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2022109802, 13.04.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 13.04.2022

Дата регистрации:
 08.11.2022

Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 13.04.2022

(45) Опубликовано: 08.11.2022 Бюл. № 31

Адрес для переписки:
 115409, Москва, Каширское ш., 31, НИЯУ
 МИФИ, ОУИС УНИ, Бейгул Г.В.

(72) Автор(ы):

Сучков Алексей Николаевич (RU),
 Севрюков Олег Николаевич (RU),
 Иванников Александр Александрович (RU),
 Федотов Иван Владимирович (RU),
 Баздникина Екатерина Александровна (RU),
 Бачурина Диана Михайловна (RU),
 Морохов Павел Владимирович (RU),
 Самохин Андрей Владимирович (RU),
 Фадеев Андрей Андреевич (RU),
 Завертяев Илья Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Национальный
 исследовательский ядерный университет
 МИФИ" (НИЯУ МИФИ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: Григорьев А.В. и др. Плазменная
 сфероидизация порошков на основе сплавов
 Nb-Si, полученных механическим
 легированием. Научно-технические ведомости
 СПбГПУ. 2017, т. 3, N1, с.247-255. RU 2681022
 C1, 01.03.2019. RU 2648335 C1, 23.03.2018. RU
 2631692 C1, 26.09.2017. KR 102075751 B1,
 11.02.2020. US 20210162497 A1, 03.06.2021. CN
 101767203 B, 16.11.2011.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СО
 СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМОЙ ЧАСТИЦ

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, а именно к способам получения металлических порошков сложнолегированных сплавов со сферической формой частиц, которые могут применяться в порошковом и аддитивном производствах. Способ включает сфероидизацию в потоке термической плазмы порошков осколочного типа. Осколочные порошки получают из аморфных лент толщиной 40-60 мкм,

которые отжигают в условиях вакуума с разрежением не менее $(1\div 5)\times 10^{-5}$ Торр до кристаллического состояния для их охрупчивания. После чего кристаллические, охрупченные в процессе термообработки ленты размалывают в шаровой планетарной мельнице в среде чистого спирта и затем методом ситового анализа выделяют фракцию 40-100 мкм. Сфероидизацию проводят в плазме аргона или аргоно-водородной

смеси. Обеспечивается получение порошков с высокой степенью сферичности и узким распределением гранулометрического состава с максимальным выходом заданной фракции после

сфероидизации, что уменьшает количество брака при изготовлении конечных изделий методами аддитивных технологий. 2 з.п. ф-лы, 3 ил., 2 пр.

R U 2 7 8 3 0 9 5 C 1

R U 2 7 8 3 0 9 5 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B22F 9/14 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)
B01J 2/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B22F 9/14 (2022.05); B22F 2009/043 (2022.05); B01J 2/04 (2022.05)(21)(22) Application: **2022109802, 13.04.2022**(24) Effective date for property rights:
13.04.2022Registration date:
08.11.2022

Priority:

(22) Date of filing: **13.04.2022**(45) Date of publication: **08.11.2022 Bull. № 31**

Mail address:

**115409, Moskva, Kashirskoe sh., 31, NIYAU MIFI,
OUIS UNI, Bejgul G.V.**

(72) Inventor(s):

**Suchkov Aleksej Nikolaevich (RU),
Sevryukov Oleg Nikolaevich (RU),
Ivannikov Aleksandr Aleksandrovich (RU),
Fedotov Ivan Vladimirovich (RU),
Bazdnikina Ekaterina Aleksandrovna (RU),
Bachurina Diana Mikhajlovna (RU),
Morokhov Pavel Vladimirovich (RU),
Samokhin Andrej Vladimirovich (RU),
Fadeev Andrej Andreevich (RU),
Zavertyaev Ilya Dmitrievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
yadernyj universitet MIFI" (NIYAU MIFI) (RU)**

(54) METHOD FOR PRODUCING POWDERS OF COMPLEX ALLOYS WITH SPHERICAL PARTICLES

(57) Abstract:

FIELD: powder metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to powder metallurgy, and in particular to methods for producing metal powders of complex alloys with spherical particles, which can be used in powder and additive manufacturing. The method includes spheroidization of fragment-type powders in a thermal plasma flow. Fragmented powders are obtained from amorphous ribbons with a thickness of 40-60 μm, which are annealed in vacuum conditions with a rarefaction of at least $(1\div 5)\times 10^{-5}$ Torr to a crystalline state for their embrittlement. After that, the crystalline, embrittled

during heat treatment tapes are ground in a planetary ball mill in a pure alcohol medium and then a fraction of 40-100 microns is isolated by sieve analysis. Spheroidization is carried out in argon plasma or argon-hydrogen mixture.

EFFECT: obtaining powders with a high degree of sphericity and a narrow distribution of particle size distribution with a maximum yield of a given fraction after spheroidization, which reduces the amount of rejects in the manufacture of final products by additive technologies.

3 cl, 3 dwg, 2 ex

Изобретение относится к области металлургии, а именно к порошковой металлургии и способам получения металлических порошков, которые могут применяться в порошковом и аддитивном производствах.

Из уровня техники известны различные способы производства сферических металлических порошков.

В патенте [1] описан способ получения порошков, заключающийся в сфероидизации дробленого порошка. Метод заключается в следующем: дробленый порошок (порошок осколочного типа) засыпают в предварительно нагретую проходящими токами до температуры выше температуры плавления порошка трубу, изготовленную из композиционного материала углерод-углерод, находящуюся в вакуумированной камере. Скорость подачи порошка зависит от размера материала. Нагрев порошка осуществляется в среде защитного газа - азота. Однако при сфероидизации порошка данным способом размер частиц составляет 80-100 мкм, при этом норма для порошков, используемых аддитивных технологиях составляет <60 мкм.

В статье [2] описан способ получения порошков со сферической формой частиц из порошков осколочного типа методом его распыления в пламени индуктивно-связанной гелиево-аргоновой плазмы. Предварительно высушенный порошок осколочного типа загружается в установку, затем из системы удаляется воздух путем продува аргоном, после чего устанавливается скорость подачи порошка осколочного типа в плазмотрон, и при достижении определенной мощности установки происходит поджиг плазмы, и затем происходит активации подачи порошка в область низкотемпературной плазмы, при этом частицы порошка осколочного типа приобретают сферическую форму. Выявлено, что в процессе сфероидизации происходит уменьшение размеров порошковых частиц, что отрицательно влияет на стабильность гранулометрического состава, и, следовательно, уменьшает выход заданной фракции.

В качестве прототипа предлагаемого изобретения выбран способ, описанный в статье [3]. Данный метод заключается в сфероидизации в потоке термической плазмы порошков осколочного типа, полученных размолотом и механическим легированием. В качестве исходных компонентов использовались элементарные порошки чистотой 99%, механическое легирование проводилось в планетарной мельнице в атмосфере аргона в герметичной камере. Сфероидизация проводилась на базе электродугового генератора термической плазмы. Полученные методом механического легирования порошки являются агломератами частиц с относительно гомогенным распределением исходных компонентов по объему. Такие частицы имеют широкое распределение по размерам и низкую механическую прочность, что приводит к разрушению агломерата в процессе плазменной сфероидизации на мелкие фрагменты. При этом в процессе сфероидизации происходит уменьшение размеров частиц в связи с уплотнением агломератов, в результате возникает сложность в контроле размеров частиц, что приводит к снижению выхода продукта заданной фракции и приводит к увеличению затрат при производстве за счет большого количества отходов. Наиболее мелкие частицы при сфероидизации подвержены испарению с последующей конденсацией в виде мелкодисперсных и субмикронных частиц, что приводит к образованию сателлитов (налипание частиц мелких фракций) на поверхности частиц микрометрового размера и отрицательно влияет на сферичность частиц (морфологию), и, следовательно, на насыпную плотность и текучесть, что в свою очередь может приводить к образованию пористости (браку) в изделиях, полученных из таких порошков. Кроме того, в частицах порошка наблюдается внутренняя пористость, что может быть связано с неполным уплотнением агломератов, это также может привести к браку изделий при производстве.

Техническим результатом заявленного изобретения является получение порошков металлических сплавов с высокой степенью сферичности и узким распределением гранулометрического состава с максимальным выходом заданной фракции после сфероидизации, что снижает материальные затраты при производстве порошков и уменьшает количество брака (в частности пористости) при изготовлении конечных изделий методами аддитивных технологий.

Сущность изобретения состоит в получении сложнолегированных сплавов со сферической формой частиц, заключающемся в сфероидизации в потоке термической плазмы порошков осколочного типа, отличающийся тем, что предварительно порошки осколочного типа получают из аморфных лент толщиной 40-60 мкм, которые отжигают в условиях вакуума с разрежением не менее $(1 \div 5) \times 10^{-5}$ Торр до кристаллического состояния для их охрупчивания, после чего кристаллические, охрупченные в процессе отжига ленты размалывают в шаровой планетарной мельнице в среде чистого спирта, и затем методом ситового анализа выделяют фракцию 40-100 мкм.

Технический результат достигается за счет включения в производственный цикл этапа изготовления аморфной ленты путем сверхбыстрой быстрой закалки расплава с последующей ее термической обработкой и размолом. В процессе быстрого затвердевания расплава формируется высокая гомогенность объемного распределения легирующих элементов, что приводит к формированию сферических порошков с гомогенным распределением исходных химических элементов, это в свою очередь положительно влияет на создание конечного изделия. Предварительное выделение фракции 40-100 мкм в осколочном порошке приводит к узкому распределению размеров частиц после сфероидизации и выходу заданной фракции после сфероидизации более чем 90%. При этом сферичность частиц достигает 97-99%, за счет отсутствия в исходном осколочном порошке мелкодисперсных фракций (менее 25 мкм), соответственно, не происходит образования сателлитов (т.е. соединения частиц мелких фракций с крупными в результате возможных столкновений), что положительно влияет на технологические свойства порошка, такие как текучесть и насыпная плотность, что приводит к уменьшению пористости в готовых изделиях.

Сущность изобретения поясняется рисунками.

На Фиг. 1 приведены электронные изображения частиц порошка осколочного типа (а) и порошка после сфероидизации (б).

На Фиг. 2 представлено объемное/массовое распределение частиц сплава ВПр27 по размеру (логарифмическое и дифференциальное представление кривой распределения).

На Фиг. 3 приведены электронные изображения частиц порошка осколочного типа (а) и порошка после сфероидизации (б) порошка сплава $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27,5}Cu_{7,5}$.

Способ получения порошков сложнолегированных сплавов со сферической формой частиц с размерами частиц 40-100 мкм реализуется следующим образом. Сначала осуществляется выплавка слитков заданного химического состава в вакуумной электродуговой печи с разрежением не менее 10^{-5} - 10^{-4} Торр с динамической прокачкой аргона.

Изготовление аморфных лент осуществляется на установке «Кристалл-702», переоборудованной для сверхбыстрой закалки расплава на вращающийся медный диск-холодильник в среде чистого гелия. Толщина лент составляет 40-60 мкм, ширина - 10-40 мм. С использованием дифференциально-сканирующей калориметрии определяется температура кристаллизации для проведения термической обработки - отжига. Отжиг полученных аморфных лент проводится в вакуумной печи при заданных

для определенного сплава температуре и времени выдержки с разрежением не менее $(1\div 5)\times 10^{-5}$ Торр. Снижение вакуума ниже значения 10^{-5} Торр недопустимо, так как может привести к окислению активных компонентов сплава, если они присутствуют.

После термической обработки осуществляется размол закристаллизованных лент на высокоскоростной шаровой планетарной мельнице при использовании вакуумных размольных стаканов в среде чистого спирта. Параметры размола (диаметр мельящих тел, время размола скорость вращения диска) подбираются таким образом, чтобы обеспечить максимальный выход порошка необходимого гранулометрического состава за минимальное количество времени. Время одного технологического цикла размола не превышает 15 мин. Полученный порошок извлекается из контейнеров, и проводится классификация частиц с выделением фракций до 40 мкм и 40-100 мкм. Извлеченную после размола фракцию порошков 40-100 мкм с осколочной формой частиц подвергают воздействию термической плазмы электродугового разряда на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов.

При этом сфероидизация, в соответствии с методом, описанным в [4], осуществляется за счет нагрева и расплавления исходных частиц, вводимых в плазменный поток транспортирующим газом. При охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока в объеме плазменного реактора с водоохлаждаемыми стенками происходит кристаллизация частиц в виде сфер.

В результате процесса сфероидизации получают порошки высокой степени сферичности - 97-99% с узким и стабильным распределением частиц по размерам 40-100 мкм, обладающие хорошей текучестью и насыпной плотностью.

Полученное изобретение иллюстрируется примерами.

ПРИМЕР 1

Апробация способа получения сферических порошков металлических сплавов была проведена на никелевых сплавах-припоях марок ВПр27 и ВПр50. Были получены слитки высоколегированных никелевых сплавов-припоев.

Затем припой был получен в виде гибкой ленты шириной 10-40 мм и толщиной 40-50 мкм неограниченной длины, изготовленной сверхбыстрой закалкой из жидкого металлического расплава со скоростью 10^4 - 10^6 C/c с получением аморфной структуры сплава. Для перевода лент в кристаллическое состояние в данной работе использовался отжиг в высокотемпературной вакуумной печи при температуре 500°C в течение 60 мин с разрежением 10^{-5} Торр.

Последующий размол термообработанных лент проводился при подборе параметров, чтобы обеспечить максимальную эффективность размола. Диаметр мельящих тел при этом составлял 10-12 мм, время размола составило для ВПр27 - 5 мин, для ВПр50 - 12 мин, скорость вращения диска - 300 об/мин.

Размол при таких параметрах позволил получить осколочный порошок высокого качества с минимальным содержанием мелкодисперсной фазы. После чего методом ситового анализа была выделена фракция 40-63 мкм.

Эксперименты по сфероидизации порошков никелевых сплавов ВПр27 и ВПр50 в потоке термической плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне с МЭВ, проводились при следующих параметрах процесса:

Полезная мощность плазмотрона - 12 кВт;

Расход плазмообразующего газа (аргоно-водородная смесь) - 2,2 нм³/ч;

Энтальпия плазменной струи - 5,4 кВт ч/нм³;

Расход порошка - 300 г/ч.

В результате процесса сфероидизации получены порошки сферической формы с фракционным составом 40-63 мкм.

Был получен порошок высокой степени сферичности - 99%. При этом выход сфероидизированного продукта фракции 40-63 мкм составляет более 90 мас. %.

5 Получение сферических никелевых порошков по данной технологии предотвращает образование сателлитов, ухудшающих сферичность порошков, что демонстрируется на Фиг. 1.

Изучение фракционного состава исходных осколочных порошков показало, что средний размер частиц превышает 70 мкм, что связано с различием размеров осколочных частиц по трем измерениям. В ходе изучения распределения сферических частиц по размерам выявлено, что средний размер частиц находится в диапазоне 53-57 мкм и имеет более узкое распределение по сравнению с осколочными, что подтверждается данными Фиг. 2.

15 Анализ относительного распределения элементов указывает на однородное распределение элементов в частицах порошка.

Насыпная плотность и текучесть порошков, полученных предлагаемым способом выше в среднем на 15%, чем у порошков таких же марок, полученных другими методами. При увеличении насыпной плотности упрощается формование заготовок и уменьшатся усадка частиц при аддитивном производстве.

20 ПРИМЕР 2

На примере $Zr_{35}Ti_{30}Ve_{27,5}Cu_{7,5}$ апробирован способ получения сплавов на основе Ti и Zr в виде порошков с высокой степенью сферичности частиц: выплавка кристаллических слитков → получение быстрозакаленных лент с аморфной или аморфно-кристаллической структурой → термообработка полученных лент выше температуры стеклования → размол термообработанных лент с выделением порошка осколочной формы необходимой фракции → электродуговая плазменная сфероидизация порошка. Согласно данному способу был получен порошок сплава $Zr_{35}Ti_{30}Ve_{27,5}Cu_{7,5}$ со сферичностью частиц больше 99%, фракционного состава 40-63 мкм и 63-100 мкм.

30 Для изготовления сплава состава $Zr_{35}Ti_{30}Ve_{27,5}Cu_{7,5}$ (ат.%) были использованы чистые металлы: цирконий металлический иодидный в виде прутков (ТУ 95-46-76), титан металлический, йодидный в виде прутков (ТУ 48-4-282-86), Си марки М1 и предварительно выплавленная лигатура Zr-10%Ve (масс. %).

Выплавку слитков осуществляли в вакуумной электродуговой печи МИФИ-9 с динамической прокачкой аргона и присутствием циркониевого геттера. Изготовление аморфных лент осуществляли на установке «Кристалл-702». Толщина лент составляла 40-60 мкм, ширина - 20-25 мм. Термическую обработку полученных аморфных лент проводили в вакуумной печи XERION с разрежением не менее $(1\div 5)\times 10^{-5}$ Торр при 435°C, в течении 90 мин. Время одного технологического цикла размола не превышало 10 мин. Полученный порошок извлекали из контейнеров и проводили классификацию частиц с выделением фракций до 40 мкм, 40-63 мкм, 63-100 мкм и свыше 100 мкм. Извлеченные после размола фракции 40-63 мкм и 63-100 мкм порошков с осколочной формой частиц подвергли воздействию термической плазмы аргона электродугового разряда на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН.

45 По результатам исследований определено, что сферичность частиц составляет порядка 98%), Фиг. 3. Осколочные и сферические частицы имеют равномерное распределение химических элементов в срезе. По результатам синхротронных исследований определена

полная рентгеноаморфность получаемых порошков, следовательно, такие порошки пригодны для получения объемных аморфных изделий с использованием аддитивных технологий и электроимпульсных методов компактирования. Текучесть порошка составила 3,35 г/см³, насыпная плотность для порошков с распределением частиц 40-63 мкм составила - 22 с/50 г, для 63-100 мкм - 25 с/50 г.

Выводы

Таким образом, продемонстрирована возможность получения порошков сложнолегированных сплавов с высокой степенью сферичности частиц и узким распределением гранулометрического состава с максимальным выходом заданной фракции, что приводит к уменьшению затрат при производстве порошков и снижению брака при производстве деталей методами аддитивных технологий за счет улучшения морфологии поверхности, и как следствие увеличения насыпной плотности и текучести.

Список использованных источников

1. Способ сфероидизации порошка тугоплавкого материала: пат.2469817 Рос. Федерация; заявл. 27.06.2011; опубл. 20.12.2012. Бюл. №35.

2. Озерской Н.Е., Попович А.А., Ермаков Б.С. Получение сферических порошков сплава ВТ6 для применения в технологии селективного лазерного плавления // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. Т. 25, №4. С.107-115. DOI: 10.18721/JEST.25409.

3. А.В. Григорьев, Н.Г. Разумов, А.А. Попович, А.В. Самохин. Плазменная сфероидизация порошков на основе сплавов Nb-Si, полученных механическим легированием // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2017. Т. 23. №1. - С. -247-255. DOI: 10.18721/JEST.230125

4. Цветков Ю.В., Самохин А.В. Плазменная нанопорошковая металлургия. Киев, Автоматическая сварка, 2008, с. 171-175.

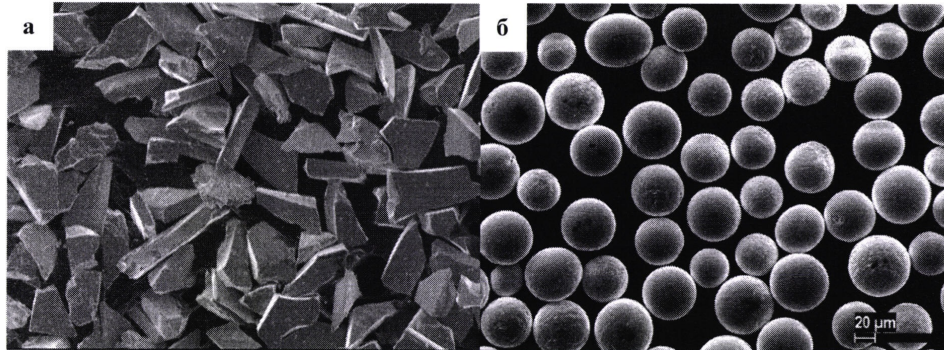
(57) Формула изобретения

1. Способ получения порошков сложнолегированных сплавов со сферической формой частиц, включающий сфероидизацию в потоке термической плазмы порошков осколочного типа, отличающийся тем, что предварительно порошки осколочного типа получают из аморфных лент толщиной 40-60 мкм, которые отжигают в условиях вакуума с разрежением не менее $(1-5) \times 10^{-5}$ Торр до кристаллического состояния для их охрупчивания, после чего кристаллические, охрупченные в процессе отжига ленты размалывают в шаровой планетарной мельнице в среде чистого спирта и затем методом ситового анализа выделяют фракцию 40-100 мкм.

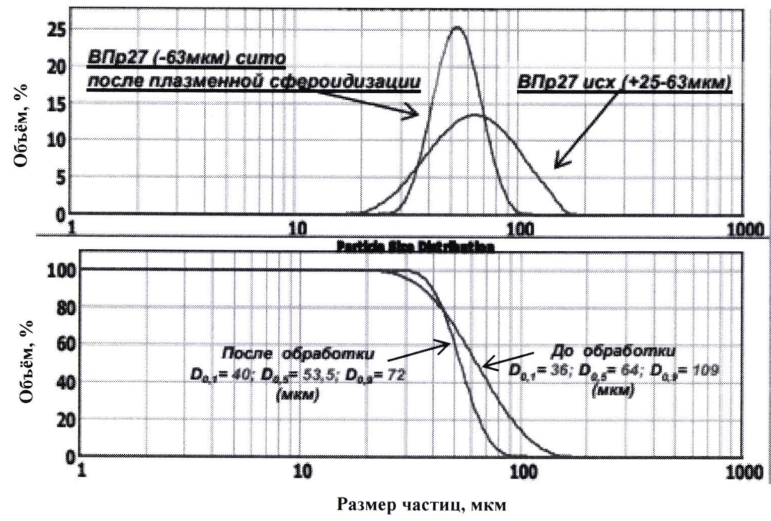
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что сфероидизацию осколочных порошков проводят в плазме аргона.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что сфероидизацию осколочных порошков проводят в плазме аргоно-водородной смеси.

1

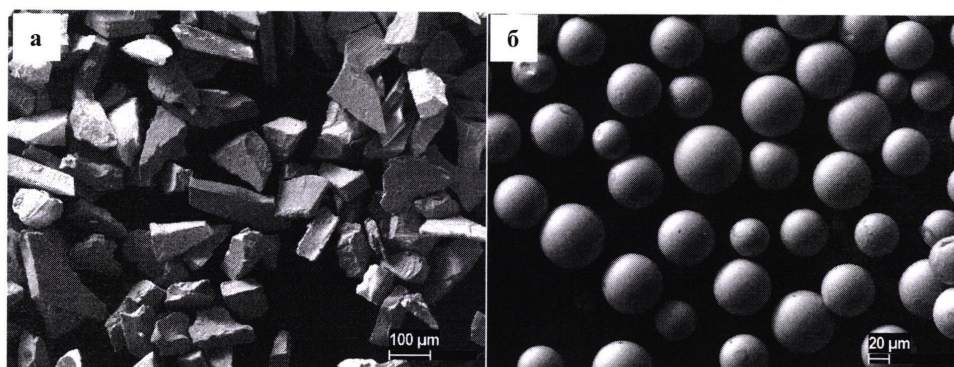


Фиг. 1



Фиг. 2

2



Фиг. 3