



(51) МПК
C22C 27/04 (2006.01)
B22F 9/22 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22C 27/04 (2019.05); *B22F 9/22* (2019.05); *B22F 2301/20* (2019.05); *C22B 5/12* (2019.05); *B82Y 30/00* (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2019101428, 18.01.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.01.2019

Дата регистрации:
26.11.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.01.2019

(45) Опубликовано: 26.11.2019 Бюл. № 33

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49,
 Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт металлургии и
 материаловедения им. А.А. Байкова
 Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):

Самохин Андрей Владимирович (RU),
 Фадеев Андрей Андреевич (RU),
 Алексеев Николай Васильевич (RU),
 Цветков Юрий Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт металлургии и
 материаловедения им. А.А. Байкова
 Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
 (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: WO 2018106978 A1, 14.06.2018. RU
 2015190 C1, 30.06.1994. EP 1118403 B1, 15.03.2006.

(54) СФЕРИЧЕСКИЙ ПОРОШОК ПСЕВДОСПЛАВА НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сферическому порошку псевдосплава на основе вольфрама. Ведут гранулирование порошка наноразмерного композита, состоящего из металлических частиц с размерами менее 100 нм и полученного водородным восстановлением в термической плазме смеси порошков оксидов вольфрама с порошком металла, выбранного из группы, включающей Ni, Fe, Co, Cu и Ag, или порошками оксидов металлов, выбранных из указанной группы, а затем проводят сфероидизацию

полученных гранул порошка расплавлением в потоке термической плазмы. Полученный порошок содержит 3-50 мас. % связки из металла, выбранного из группы, включающей Ni, Fe, Co, Cu и Ag, или сплава металлов, выбранных из указанной группы, при этом порошок состоит из сферических частиц размером 20-70 мкм, имеющих субмикронную структуру с равномерно распределенными в ней зернами вольфрама размером, не превышающим 1 мкм. 2 н.п. ф-лы, 7 ил., 1 пр.

RU 2 707 455 C 1

RU 2 707 455 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C22C 27/04 (2006.01)*B22F 9/22* (2006.01)*C22C 1/04* (2006.01)*B82Y 30/00* (2011.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C22C 27/04 (2019.05); *B22F 9/22* (2019.05); *B22F 2301/20* (2019.05); *C22B 5/12* (2019.05); *B82Y 30/00* (2019.05)

(21)(22) Application: 2019101428, 18.01.2019

(24) Effective date for property rights:
18.01.2019Registration date:
26.11.2019

Priority:

(22) Date of filing: 18.01.2019

(45) Date of publication: 26.11.2019 Bull. № 33

Mail address:

119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):

Samokhin Andrej Vladimirovich (RU),
Fadeev Andrej Andreevich (RU),
Alekseev Nikolaj Vasilevich (RU),
Tsvetkov Yurij Vladimirovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN) (RU)

(54) TUNGSTEN-BASED PSEUDOALLOY POWDER AND METHOD OF ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to spherical powder of tungsten-based pseudoalloy. Method includes granulating powder of nanosized composite consisting of metal particles with dimensions of less than 100 nm and obtained by hydrogen reduction in thermal plasma of mixture of powders of tungsten oxides with powder of metal selected from a group comprising Ni, Fe, Co, Cu and Ag, or powders of metal oxides selected from said group, and then obtained powder granules are spheroidized by melting in a stream of thermal plasma.

Produced powder contains 3–50 wt % of a binder of a metal selected from a group comprising Ni, Fe, Co, Cu and Ag, or an alloy of metals selected from said group, wherein powder consists of spherical particles with size of 20–70 mcm, having submicron structure with uniformly distributed in it grains of tungsten with size not exceeding 1 mcm.

EFFECT: proposed is tungsten-based pseudoalloy and its production method.

2 cl, 7 dwg, 1 ex

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности, получению сферических микропорошков псевдосплавов на основе вольфрама, частицы которых состоят из зерен вольфрама субмикронного диапазона размеров и связки (матрицы) из металлов группы (Ni, Fe, Co, Cu, Ag) или их сплавов. Сферические порошки металлов с размерами частиц порядка десятков микрон используются для изготовления изделий современными методами аддитивных технологий.

Порошки псевдосплавов на основе вольфрама традиционно получают механическим смешением порошков индивидуальных металлов - компонентов псевдосплава [Lassner E., Schubert W.D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. USA, Springer, 1999, 416 p.]. Такие порошки могут быть также получены водородным восстановлением смеси оксидов металлов в электропечах [Zeinab Abdel Hamidl, Sayed Farag Moustafa, Walid Mohamed Daoush, etal. Fabrication and Characterization of Tungsten Heavy Alloys Using Chemical Reduction and Mechanical Alloying Methods. Open Journal of Applied Sciences. 2013, 3, 15-27. Алымов М.И., Трегубова И.В., Поварова К.Б. Разработка физико-химических основ синтеза нанопорошков на основе вольфрама с регулируемыми свойствами. Металлы, 2006, №3, с. 37-40.]. Для получения компактов с ультрадисперсной структурой, обладающих повышенными механическими характеристиками, смесь исходных порошков металлов подвергается высокоинтенсивной механообработке в планетарных мельницах [Чувильдеев В.Н., Москвичева А.В., Баранов Г.В., Нохрин А.В. и др. Сверхпрочные нанодисперсные вольфрамовые псевдосплавы, полученные методом механоактивации и электроимпульсного плазменного спекания - Письма в ЖТФ. 2009, т. 35, вып. 22, с. 23-32.], в результате которой происходит формирование ультрадисперсных или наноразмерных частиц металлов. Все упомянутые методы не позволяют получать микропорошки со сферической формой частиц в диапазоне размеров 20-70 мкм и не могут быть использованы для изготовления изделий методами аддитивных технологий.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является метод получения сферических порошков тяжелых псевдосплавов на основе вольфрама [Stawovy M.T., Ohm. S.D., Fill F.C. Fabrication of metallic parts by additive manufacturing and tungsten heavy metal alloy powders there for, заявка на патент WO 2018106978 A1, 2018]. Способ предусматривает грануляцию микронных порошков исходных металлов с использованием распылительной сушки. Полученные микрогранулы подвергаются сфероидизации расплавлением в потоке термической плазмы. В результате получают сферические частицы псевдосплава с характерными размерами: $d_{10}=1 - 10$ мкм, $d_{50}=10 - 40$ мкм, $d_{90}=40 - 80$ мкм. Зерна вольфрама в структуре сферической частицы псевдосплава имеют размер порядка единиц микрон.

Экспериментальными исследованиями показано, что уменьшение размера зерен вольфрама в структуре псевдосплава позволяет значительно повысить его физико-механические характеристики [Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Баранов Г.В. и др. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных тяжелых вольфрамовых сплавов. Российские нанотехнологии, 2013, том 8, №1-2, с. 94-104.], однако рассматриваемый прототип способа не обеспечивает получения сферических частиц, в которых дисперсная фаза вольфрама имеет субмикронный диапазон размеров.

Техническим результатом изобретения является получение порошков псевдосплавов на основе вольфрама со сферической формой частиц с размером 20-70 мкм, частицы которых состоят из зерен вольфрама и связки (матрицы) из металлов группы (Ni, Fe, Co, Cu, Ag) или их сплавов со структурой, и которой размер зерна вольфрама находится

в субмикронном диапазоне размеров и не превышает 1 мкм. Использование таких порошков в производстве изделий методами аддитивных технологий позволит повысить эксплуатационные характеристики производимой продукции.

Для достижения технического результата получение микропорошков псевдосплавов на основе вольфрама со сферической формой частиц и субмикронной структурой предлагается проводить способом, в котором получение порошковой смеси металлов - компонентов псевдосплава осуществляется восстановлением смеси дисперсных оксидов металлов водородом в потоке термической плазмы, генерируемой в электроразрядном плазмотроне. Водород может присутствовать в составе плазмообразующего газа, а также может использоваться как транспортирующий газ для подачи дисперсного сырья. Наряду с оксидами металлов в качестве сырья могут использоваться и другие соединения, так кроме оксида вольфрама могут использоваться вольфраматы аммония и вольфрамовые кислоты, являющиеся продуктами извлечения вольфрама из природных руд. Металлы группы (Ni, Fe, Co, Cu, Ag) могут использоваться как в виде порошкообразных оксидов, так и в виде тонкодисперсных металлических порошков.

Полученный в результате плазменного восстановления продукт является наноразмерным композитным порошком с равномерно перемешанными частицами всех металлов с размером преимущественно менее 100 нм. Далее в результате грануляции наноразмерного порошка изготавливаются микрогранулы с размерами 30-100 мкм. Микрогранулы подвергаются сфероидизации расплавлением в потоке термической плазмы электроразрядного плазмотрона. В процессе расплавления микрогранул наноразмерные частицы вольфрама могут частично растворяться в металле-связке, а затем при охлаждении расплава кристаллизоваться на нерасплавившихся вольфрамовых частицах с образованием субмикронных частиц. Для получения микропорошков со сферической формой частиц заданного диапазона размеров может проводиться как классификация микрогранул, так и сфероидизированного порошка.

Отличительной особенностью предлагаемого способа является получение порошка смеси всех металлов, составляющих псевдосплав, при восстановлении смеси дисперсных оксидов металлов водородом в потоке термической плазмы, генерируемой в плазмотроне. Полученный в результате плазменного восстановления продукт является наноразмерным композитным порошком с равномерно перемешанными частицами металлов с размером преимущественно менее 100 нм. Грануляция наноразмерного порошка, полученного восстановлением в плазме, его классификация и сфероидизация микрогранул обеспечивают получение микропорошка псевдосплава на основе вольфрама со связкой из индивидуального металла или сплава группы металлов (Ni, Fe, Co, Cu). Порошок состоит из сферических частиц с размером 20 - 70 мкм с массовой долей связки 3-50%, отличающийся тем, что размер зерен вольфрама, равномерно распределенных в структуре частиц, не превышает 1 мкм.

Преимущество предложенного способа определяется возможностью получения конечного микропорошка псевдосплава, состоящего из сферических частиц в диапазоне размеров 5-100 мкм, в которых зерна вольфрама субмикронного диапазона размеров равномерно распределены в металлической матрице связки. Такой порошок может эффективно использоваться в аддитивных технологиях для производства изделий из псевдосплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Предлагаемый процесс реализуется следующим образом. Порошки исходных сырьевых компонентов с размером частиц не более 50 мкм, наиболее предпочтительным является использование порошков с размером частиц менее 25 мкм, подвергаются механическому смешению в порошковом смесителе. Полученная смесь порошков

порошковым питателем с использованием транспортирующего газа подается в виде газодисперсного потока в плазменную струю, истекающую из электроразрядного генератора термической плазмы. Плазмообразующим газом могут быть индивидуальные газы (водород, азот, инертные газы), при этом наиболее предпочтительным является использование водорода или водородсодержащих газовых смесей. Транспортирующими газами могут быть указанные газы или их смеси, причем если водород отсутствует в составе плазмообразующего газа, то он должен присутствовать в составе транспортирующего газа или дополнительно вводиться в плазменную струю. Высокотемпературный поток реагентов истекает в реактор, где в результате совокупности физико-химических превращений происходит формирование наноразмерных частиц металлов. Выделение этих частиц из газодисперсного потока организуется в различных узлах (в реакторе на водоохлаждаемых поверхностях, на поверхности используемых теплообменников, на фильтрах) в зависимости от аппаратного оформления процесса.

Полученный наноразмерный металлический порошок поступает на последующие переделы, где подвергается грануляции, возможной термообработке для удаления связующего компонента, использованного при грануляции, классификации с выделением заданной фракции микрогранул, сфероидизации оплавливанием частиц в потоке термической плазмы электроразрядного плазмотрона и возможной заключительной классификации для удаления наночастиц, образовавшихся в процессе плазменной сфероидизации, а также удаления частиц, размер которых выходит за пределы заданного диапазона. Полученный продукт является порошком псевдосплава на основе вольфрама со связкой из индивидуального металла или сплава группы металлов (Ni, Fe, Co, Cu), состоящим из сферических частиц с размером 20-70 мкм с массовой долей связки 3-50%, в которых размер зерен вольфрама, равномерно распределенных в структуре частиц, не превышает 1 мкм.

Реализация способа представлена следующим примером.

Пример.

Порошки исходного оксида вольфрама WO_3 , оксида железа Fe_2O_3 и оксида никеля NiO, состоящие из частиц с размерами менее 40 мкм подвергаются смешению в механическом смесителе. Полученная порошковая смесь содержит: WO_3 - 89,58 масс. %; Fe_2O_3 - 3,39 масс. % и NiO - 7,03 масс. %, что соответствует по содержанию металлов псевдосплаву ВНЖ-90. Смесь порошков подается транспортирующим газом в плазменную струю порошковым питателем.

Плазменная струя генерируется в электродуговом плазмотроне постоянного тока, плазмообразующим газом является смесь $N_2 - H_2$. Формирование целевого продукта - наноразмерного порошка системы W-Ni-Fe происходит в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением. Получаемый нанопорошок осаждается на водоохлаждаемой поверхности реактора, а также выделяется из газодисперсного потока на фильтре. Полученный нанопорошок по результатам рентгенофазового анализа (Рис. 1) состоит из металлических частиц на основе W, размер которых менее 100 нм (Рис. 2), химический состав соответствует псевдосплаву ВНЖ-90, удельная поверхность нанопорошка - $4,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Нанопорошок подвергнут грануляции в результате термохимической обработки в водороде при 900-1000С в течение 1 ч с последующей классификации на ситах и выделением фракции - 50 мкм, + 25 мкм.

В результате грануляции классификации получены микрогранулы в указанном диапазоне размеров частиц. Сфероидизация гранул проводится в потоке плазмы Ar -

H_2 (20 объем. %), в результате которой образуются плотные сферические частицы псевдосплава ВНЖ-90 с размерами 10-80 мкм (Рис. 3), в которых размер зерен вольфрама находятся в диапазоне от 0,1 до 0,3 мкм (Рис. 4).

5

(57) Формула изобретения

1. Сферический порошок псевдосплава на основе вольфрама, содержащий 3-50 мас. % связки из металла, выбранного из группы, включающей Ni, Fe, Co, Cu и Ag, или сплава металлов, выбранных из указанной группы, отличающийся тем, что он состоит из сферических частиц размером 20-70 мкм, имеющих субмикронную структуру с
10 равномернораспределенными в ней зёрнами вольфрама размером, не превышающим 1 мкм.

2. Способ получения сферического порошка псевдосплава на основе вольфрама по п. 1, характеризующийся тем, что ведут гранулирование порошка наноразмерного композита, состоящего из металлических частиц с размерами менее 100 нм и полученного
15 водородным восстановлением в термической плазме смеси порошков оксидов вольфрама с порошком металла, выбранного из группы, включающей Ni, Fe, Co, Cu и Ag, или порошками оксидов металлов, выбранных из указанной группы, а затем проводят сфероидизацию полученных гранул порошка расплавлением в потоке термической плазмы с получением сферических частиц.

20

25

30

35

40

45

1

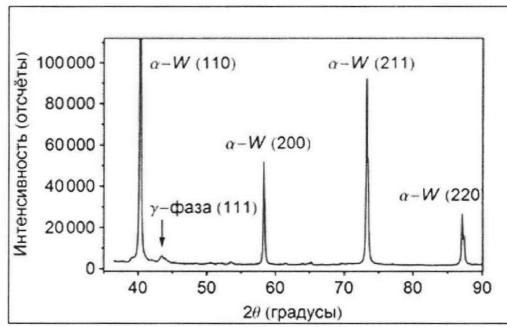


Рис. 1

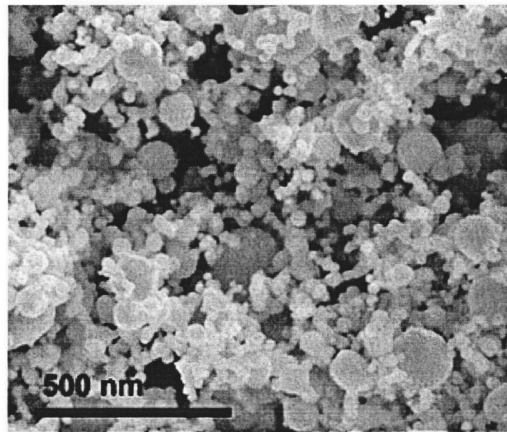


Рис.2

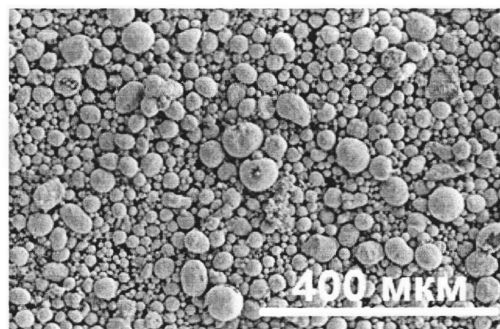


Рис.3

2

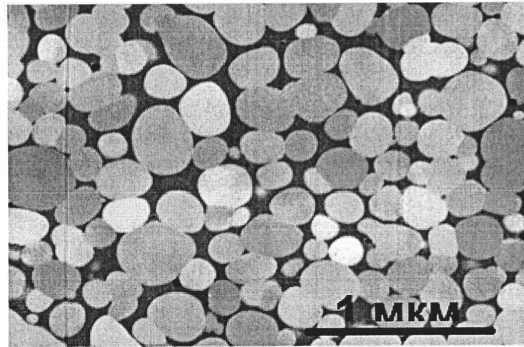


Рис. 4

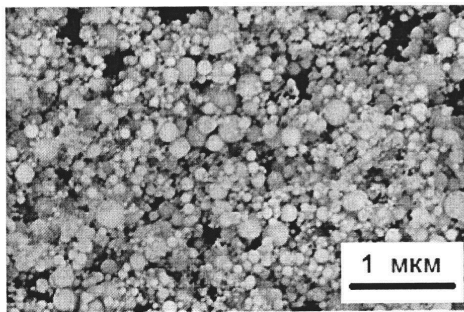


Рис. 5

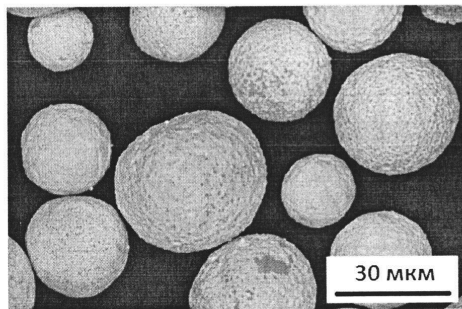


Рис. 6

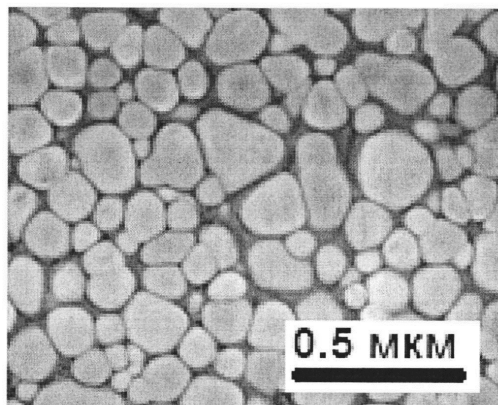


Рис. 7