(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 043413 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.05.23

(21) Номер заявки
202100051

(22) Дата подачи заявки
2021.02.20

(51) Int. Cl. ***B22F 9/12*** (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТРУКТУРНО-ГРАДИЕНТНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЯДРОМ И ОБОЛОЧКОЙ ИЗ МЕТАЛЛ-ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

(43) **2022.08.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. ТУПОЛЕВА - КАИ" (КНИТУ - КАИ) (RU)

(72) Изобретатель:
Гильмутдинов Альберт Харисович, Нагулин Константин Юрьевич (RU)

(56) RU-C1-2693989
RU-C1-2725457
RU-C1-2407610
CN-A-111360272
JPS-A-63252403

(57) Изобретение относится к способам получения структурно-градиентных (композитных) порошковых материалов типа ядро-оболочка путем плазмохимических реакций в потоке термической плазмы. Решаемая задача состоит в целенаправленном получении структурно-градиентных порошковых материалов, формируемых в процессе обработки исходной шихты в потоке термической плазмы без привлечения процессов испарения и конденсации вещества. Способ изготовления структурно-градиентных порошковых материалов путем направленной подачи в поток термической плазмы, формируемой электродуговым, высокочастотным или сверхвысокочастотным плазмотроном в инертной атмосфере, например аргона, порошка исходной шихты, содержащей химические элементы для формирования ядра и оболочки, отличается тем, что в плазмообразующий инертный газ добавляется кислород в количестве от 0,01 до 2 об.%, а в качестве исходной шихты используется порошок сплава металлов, причем металлы для формирования ядра должны иметь минимальную степень сродства к кислороду среди металлов, входящих в сплав, а металлы для формирования оболочки должны иметь максимальную степень сродства к кислороду среди металлов, входящих в сплав. В результате инициированных присутствием кислорода диффузионных процессов в расплавленных частицах порошка формируются металлическое ядро и оболочка из металл-оксидной керамики.

043413 B1

043413 B1

Изобретение относится к способам получения структурно-градиентных (композитных) порошковых материалов путем плазмохимических реакций в потоке термической плазмы.

Известен способ получения металлокерамической порошковой композиции (патент RU 2644834 C1, B22F 9/04 (2006.01), C22C 1/04 (2006.01), B22F 1/02 (2006.01), C22C 19/03 (2006.01), C22C 29/02 (2006.01) опубликован 14.02.2018 бюл. № 5), включающий приготовление порошковой смеси и механический синтез смеси в планетарной мельнице, отличающийся тем, что в качестве исходных компонентов порошковой смеси используют порошок жаропрочного сплава на основе никеля и порошок армирующих наночастиц MeCN и/или MeC, где Me - элементы Ni, Ti, Ta, Mo, Hf, V, Si, при этом механический синтез порошковой смеси проводят в планетарной мельнице при частоте вращения 200-250 об/мин в течение 15-30 мин в среде аргона в размольных кюветах с применением размольных шаров из стали ШХ15 диаметром 5 мм, причем соотношение массы обрабатываемой смеси и шаров составляет 1:8, а соотношение объема шаров к объему размольной кюветы составляет 1:5. Недостатками данного способа получения структурно-градиентного порошкового материала типа ядро-оболочка являются дискретно-точечный характер получаемой оболочки в виде наночастиц, механически запрессованных в поверхность ядра, зависимость качества металлургического контакта между ядром и оболочкой от твердости материалов, их образующих, а также потенциальная возможность загрязнения конечного продукта материалом размольных шаров в планетарной мельнице.

Известен способ плазменно-растворного получения наночастиц типа сердцевина/оболочка (патент RU 2620318 C2, B22F 9/24 (2006.01), B22F 1/02 (2006.01), H01L 35/14 (2006.01), B82Y 30/00 (2011.01) опубликован 24.05.2017 бюл. № 15), включающий генерирование плазмы в растворе, содержащем два типа растворенных солей металлов, с обеспечением высаживания первого металла и второго металла, причем сначала генерируют плазму путем приложения первой мощности с обеспечением селективного высаживания упомянутого первого металла, который имеет больший окислительно-восстановительный потенциал, чем упомянутый второй металл, для формирования сердцевин наночастиц, а затем генерируют плазму путем приложения второй мощности, которая больше первой мощности, с обеспечением высаживания упомянутого второго металла, который имеет меньший окислительно-восстановительный потенциал, чем упомянутый первый металл, на поверхности упомянутых сердцевин из первого металла для формирования оболочек наночастиц. Данный способ позволяет получить наноразмерные металлические частицы типа сердцевина/оболочка, однако не позволяет создавать микрочастицы с подобной структурой и ограничен в выборе химического состава сердцевины/оболочки - невозможно использовать керамические материалы.

Известен способ вакуумно-плазменного нанесения покрытий (патент RU № 2145362, МПК C23C 14/34, опубл. 10.02.2000), включающий осаждение покрытия в инертном газе с помощью системы, состоящей из обрабатываемой детали и экрана в виде сетки, при этом осаждение ведут в сочетании с ионной бомбардировкой подложки при давлении инертного газа 10^{-2}-10^{-1} Па. Устройство для реализации данного способа содержит источник, в вакуумной камере находятся катод из напыляемого материала, анод, обрабатываемая деталь с экраном, установленным на определенном расстоянии от детали, находятся под отрицательным потенциалом источника. Изобретение позволяет получать покрытия с нанокристаллической структурой. Недостатками данного способа являются высокая вероятность агрегации получаемого порошка в плотном поверхностном слое, существенный разброс толщины наносимого покрытия между частицами в поверхностном и глубинном слое и необходимость осуществления процесса в вакууме.

Наиболее близким к предлагаемому способу изготовления структурно-градиентных порошковых материалов является способ (патент № 2693989 от 21.08.2018) изготовления структурно-градиентных порошковых материалов по первому варианту, включающий направленную подачу в поток индуктивно-связанной плазмы порошка для формирования ядра и присадочного материала для образования оболочки за счет процессов испарения присадочного материала в потоке плазмы и конденсации его паров на поверхности ядра, отличающийся тем, что в качестве присадочного материала используется порошок металла микронного или субмикронного размера.

Способ изготовления структурно-градиентных порошковых материалов по второму варианту, включающий направленную подачу в поток индуктивно-связанной плазмы порошка для формирования ядра и присадочного материала для образования оболочки за счет процессов испарения присадочного материала в потоке плазмы и конденсации его паров на поверхности ядра, отличается тем, что в качестве присадочного материала используется аэрозоль раствора соли металла.

Способ изготовления структурно-градиентных порошковых материалов по третьему варианту, включающий направленную подачу в поток индуктивно-связанной плазмы порошка для формирования ядра и присадочного материала для образования оболочки за счет процессов испарения присадочного материала в потоке плазмы и конденсации его паров на поверхности ядра, отличающийся тем, что используется присадочный материал в газообразном состоянии.

Во всех трех способах прототипа структурно-градиентные материалы создаются за счет процессов испарения-конденсации, при котором на поверхность частицы-ядра в потоке плазмы осаждаются частицы испаренного вещества материала оболочки. Таким способом можно получить композитные частицы

при условии, что температура плавления материала ядра существенно выше, чем материала оболочки. Например, получение частиц с керамическим ядром и металлической оболочкой.

Недостатком способа изготовления структурно-градиентных порошковых материалов по прототипу является сложность синтеза методом испарения-конденсации частиц ядро-оболочка с оболочкой микронного диапазона толщины, если температура плавления материала ядра ниже температуры плавления материала оболочки (например, ядро металл, оболочка - керамика). Упомянутый в прототипе способ создания керамической оболочки из частиц присадочного материала нанометрового размерного диапазона позволяет создавать оболочки толщиной не более одного-двух диаметров осаждаемых частиц, т.е. только нанометрового диапазона.

Технической проблемой, на решение которой направлено предлагаемое техническое решение, является целенаправленное получение структурно-градиентных порошковых материалов, формируемых в процессе обработки исходной шихты в потоке термической плазмы без привлечения процессов испарения и конденсации вещества.

Технический результат предлагаемого способа изготовления структурно-градиентных порошковых материалов заключается в получении из исходной шихты структурно-градиентных порошковых материалов микрометрового диапазона.

Технический результат в способе изготовления структурно-градиентных порошковых материалов, включающий направленную подачу в поток термической плазмы, формируемой электродуговым, высокочастотным или сверхвысокочастотным плазмотроном в инертной атмосфере, например аргона порошка исходной шихты для формирования ядра и оболочки, отличается тем, что в плазмообразующий инертный газ добавляется кислород в количестве от 0,01 до 2 об.%, а в качестве исходной шихты используется порошок сплава металлов, причем металлы для формирования ядра должны иметь минимальную степень сродства к кислороду среди металлов, входящих в сплав, а металлы для формирования оболочки должны иметь максимальную степень сродства к кислороду среди металлов, входящих в сплав.

На фиг. 1 схематически изображен процесс осуществления предлагаемого способа изготовления структурно-градиентных порошковых материалов, например, в потоке индуктивно-связанной плазмы.

Порошок исходной шихты 1 посредством устройства подачи 2 вводится в поток индуктивно-связанной плазмы 3, создаваемый высокочастотным плазматроном 4 в атмосфере инертного газа, например аргона. В поток индуктивно-связанной плазмы 3 из подающего устройства, например, баллона 5, добавляется кислород 6 в количестве от 0,01 до 2 об.%. В потоке плазмы частицы порошка исходной шихты за счет высокой температуры (4000-8000 К) нагреваются и расплавляются. Капли расплава порошка 1 взаимодействуют с кислородом 6, присутствующим в плазме, и происходит их поверхностное окисление и последующая сегрегация химических элементов в расплаве с формированием металлического ядра и оболочки из оксидной керамики. В дальнейшем сформированные частицы 7 направляются в конденсационную камеру 8, где происходит их охлаждение.

Рассмотрим пример осуществления предлагаемого способа изготовления структурно-градиентных порошковых материалов в потоке термической, например, индуктивно-связанной плазмы. В качестве исходной шихты выбираем сплав, в котором содержатся металлы, формирующие ядро и оболочку. Требованием к металлам для создания ядра - минимальные (по сравнению с другими компонентами сплава) значения сродства к кислороду. Требованием к металлам для создания оболочки - максимальные (по сравнению с другими компонентами сплава) значения сродства к кислороду. Подготавливается нужная размерная фракция исходной шихты. Перед началом осуществления предлагаемого способа изготовления структурно-градиентных порошковых материалов в высокочастотном плазматроне 4 зажигаем разряд, устанавливаем требуемые значения расходов плазмообразующего газа (например, аргона). В поток индуктивно-связанной плазмы 3 добавляем кислород 6 в количестве от 0,01 до 2 об.%. После того, как разряд в плазматроне стабилизировался, посредством устройства подачи 2 в поток индуктивно-связанной плазмы 3 вводят порошок исходной шихты 1, частицы которого переходят в расплавленное состояние и за счет сил поверхностного натяжения сфероидизируются. В расплавленном состоянии в частицах исходной шихты ускоряются диффузионные процессы. Более подробно эти процессы схематично представлены на фиг. 2. Через внешнюю поверхность частицы 7 атомы кислорода 8 проникают вглубь ее, как показано на фиг. 2. Поскольку распределение атомов кислорода в плазме однородно за счет вихревых процессов, в частице формируется сферически симметричное распределение кислорода с границей 9. Атомы металлов 10, имеющих повышенную степень сродства к кислороду, начинают диффундировать в насыщенную кислородом приповерхностную область 10, вытесняя оттуда атомы металлов 11, имеющих пониженную степень сродства к кислороду. В результате этих процессов наступает динамическое равновесие, при котором основная часть легко окисляемых металлов сконцентрирована в насыщенной кислородом оболочке, а трудно окисляемые металлы, наоборот, сконцентрировались в сферическом ядре частицы. Сформировавшаяся таким образом композитная частица 7 попадает в конденсационную камеру 8, где происходит ее отвердевание (фиг. 1). Изменяя концентрацию кислорода в плазме, можно менять глубину его проникновения в частицы исходной шихты и, следовательно, регулировать толщину создаваемой оболочки. Чем больше концентрация кислорода в плазме - тем толще оболочка композитной частицы и меньше диаметр ее ядра.

Пример. Получение структурно-градиентного порошкового материала с металлическим ядром и оболочкой из металл-оксидной керамики по предлагаемому способу в потоке индуктивно-связанной плазмы.

В качестве исходной шихты используется порошок сплава на основе железа ПР-08Х53БМТЮ. Химический состав сплава приведен в таблице. Видно, что в состав сплава входят металлы, имеющие низкое сродство к кислороду, такие как никель и высокое сродство к кислороду, такие как ниобий, хром, железо. Химические элементы в частицах исходной шихты распределены однородно, что подтверждается исследованием шлифов частиц с использованием сканирующего электронного микроскопа с приставкой для локального рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа. Результаты исследований пространственного распределения основных элементов, входящих в состав сплава ПР-08Х53БМТЮ, в поперечном сечении частиц присадочного материала представлены на фиг. 3.

Объект	C	Ni	Cr	Ti	O	Al	Nb	Mo	Fe	B
Сплав ПР-08Х53БМТЮ Вес. %	<0,08	50-55	17-21	0,65-1,15	0	0,2-0,8	4,75-5,5	2,8-3,3	Осн	<0,006

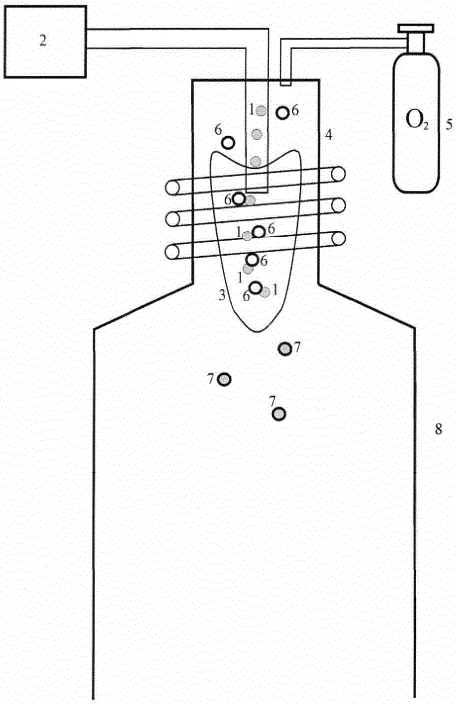
Перед началом осуществления предлагаемого способа изготовления структурно-градиентных порошковых материалов в высокочастотном плазматроне 4 (фиг. 1) зажигаем разряд, устанавливаем требуемые значения расходов плазмообразующего газа (например, аргона). После того, как разряд в плазматроне стабилизировался, в плазмообразующий газ (аргон) подаем кислород в количестве 0,05 об.%. Далее посредством устройства подачи 2 в поток индуктивно-связанной плазмы 3 вводят порошок исходной шихты 1, который переходит в расплавленное состояние. Под действием сил поверхностного натяжения капли расплава исходной шихты принимают сферичную форму. За счет взаимодействия с кислородом начинается процесс поверхностного окисления частиц с проникновением кислорода в толщу частицы. Металлы, имеющие высокую степень сродства к кислороду (хром, железо, ниобий), диффундируют в насыщенную кислородом поверхностную зону с образованием оксидов. За счет симметрии частицы и равномерной концентрации кислорода в ее окружении, формируется сферически симметричная оболочка из оксидов металлов, имеющих высокую степень сродства к кислороду. Напротив, металлы имеющие низкую степень сродства к кислороду (никель), концентрируются в центральной области, в которой кислород отсутствует, и формируют металлическое ядро композитной частицы. Результирующее пространственное распределение химических элементов в поперечном сечении частицы представлено на фиг. 4. Видно, что сформировано четко ограниченное сферическое ядро из никеля, окруженное сферической оболочкой керамики на основе оксидов хрома, железа и ниобия.

Размеры ядра и оболочки можно варьировать путем изменения концентрации кислорода в потоке термической плазмы. При увеличении концентрации кислорода глубина его проникновения в толщу частицы увеличивается, при этом диаметр металлического ядра уменьшается, а толщина керамической оболочки, наоборот, увеличивается. На фиг. 5 изображено пространственное распределение химических элементов в поперечном сечении частицы композитного порошка, синтезированного при концентрации кислорода в плазме 0,03 объемного процента. Видно, что по сравнению с фиг. 3 произошло увеличение диаметра ядра с одновременным уменьшением толщины оболочки.

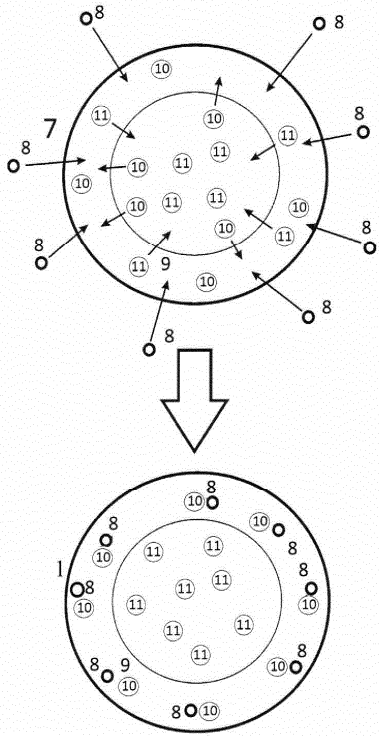
Применение предлагаемого способа изготовления структурно-градиентных (композитных) порошковых материалов, по сравнению с прототипом, позволит без применения процессов испарения-конденсации формировать в потоке термической плазмы из порошка присадочного материала структурно-градиентные порошковые материалы с заранее заданными свойствами.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

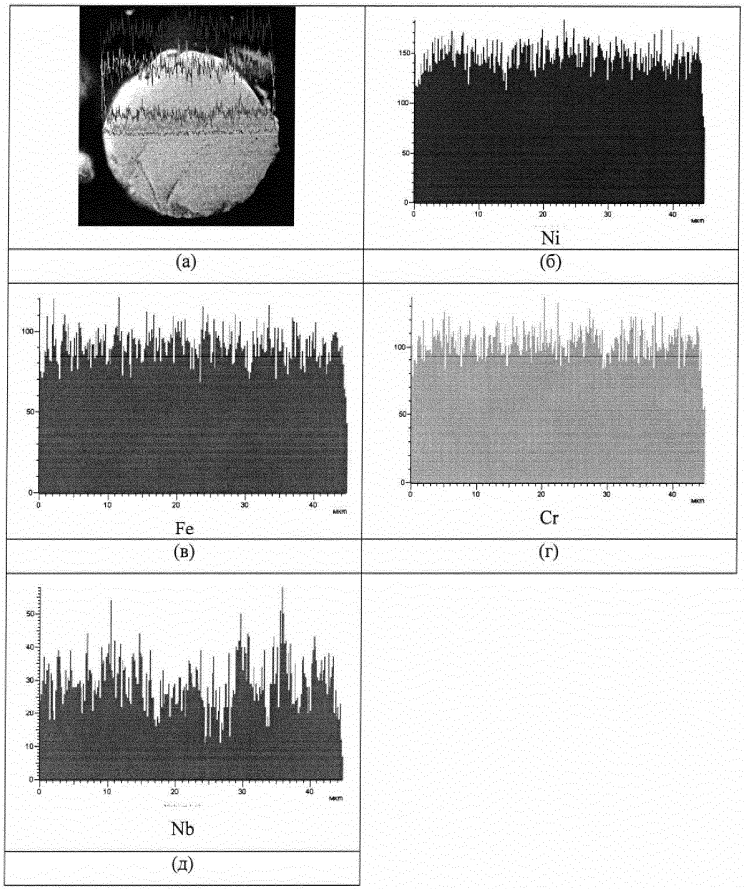
Способ изготовления структурно-градиентных порошковых материалов, включающий направленную подачу в поток термической плазмы, формируемой электродуговым, высокочастотным или сверхвысокочастотным плазмотроном в инертной атмосфере, например аргона, порошка исходной шихты, содержащего химические элементы для формирования ядра и оболочки, отличающийся тем, что в плазмообразующий инертный газ добавляется кислород в количестве от 0,01 до 2 об.%, а в качестве исходной шихты используется порошок сплава металлов, причем металлы для формирования ядра должны иметь минимальную степень сродства к кислороду среди металлов, входящих в сплав, а металлы для формирования оболочки должны иметь максимальную степень сродства к кислороду среди металлов, входящих в сплав.



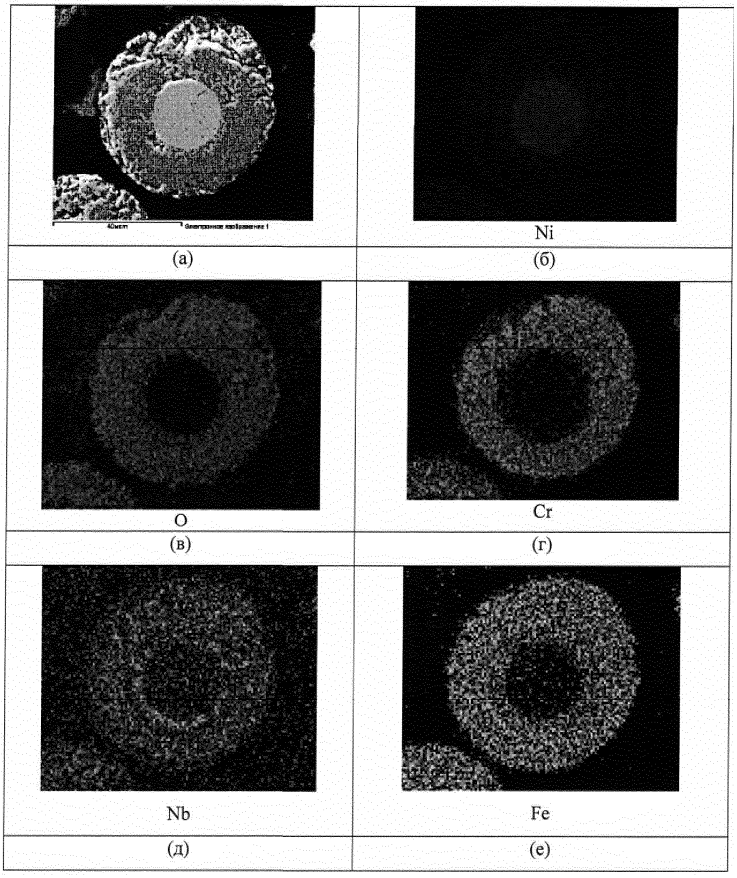
Фиг. 1



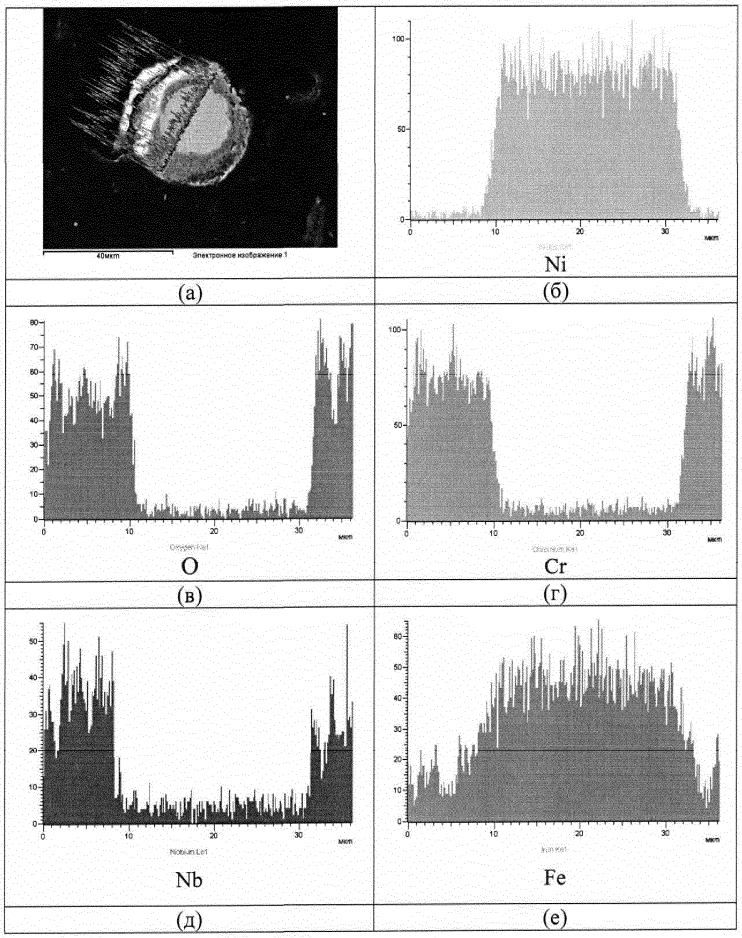
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5