



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B22F 9/24 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016149521, 16.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.12.2016Дата регистрации:
15.08.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.12.2016

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2018 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 15.08.2018 Бюл. № 23

Адрес для переписки:

115409, Москва, Каширское ш., 33, АО
"ВНИИХТ", группа трансфера технологий

(72) Автор(ы):

Аржаткина Оксана Алексеевна (RU),
Аржаткина Лидия Алексеевна (RU),
Лазаренко Валентин Владиславович (RU),
Иванов Андрей Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Акционерное общество "Ведущий
научно-исследовательский институт
химической технологии" (АО "ВНИИХТ")
(RU),
Акционерное общество
"Научно-производственное объединение
"Центральный научно-исследовательский
институт технологии машиностроения" (АО
"НПО "ЦНИИТМАШ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2423557 C2, 10.07.2011. US
4787934 A1, 29.11.1988. US 5114471 A1,
19.05.1992. CN 105014082 A, 04.11.2015. SU
1275845 A1, 30.10.1990.

(54) Способ получения порошка стали

(57) Реферат:

Изобретение относится к области порошковой металлургии легированных сталей, используемых в производстве коррозионностойких и износостойких изделий методами традиционной порошковой металлургии, 3D печати, МИМ-технологий. Способ получения порошка стали включает хлорирование отходов стали в расплаве хлорида калия, кальциетермическое восстановление хлоридов металлов в расплаве, охлаждение расплава, дробление, отмычку

полученного порошка стали и сушку, при этом перед восстановлением осуществляют единовременный ввод в расплав легирующих металлов в виде фторосодержащих солей при температуре 780-800°C и перемешивании расплава со скоростью 300-360 об/мин в течение 10-20 минут в изотермических условиях. Изобретение направлено на обеспечение получения порошков сталей с точным содержанием легирующих компонентов. 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
B22F 9/24 (2006.01)

(21)(22) Application: **2016149521, 16.12.2016**

(24) Effective date for property rights:
16.12.2016

Registration date:
15.08.2018

Priority:

(22) Date of filing: **16.12.2016**

(43) Application published: **20.06.2018** Bull. № 17

(45) Date of publication: **15.08.2018** Bull. № 23

Mail address:

**115409, Moskva, Kashirskoe sh., 33, AO
"VNIKHT", gruppa transfera tekhnologij**

(72) Inventor(s):

**Arzhatkina Oksana Alekseevna (RU),
Arzhatkina Lidiya Alekseevna (RU),
Lazarenko Valentin Vladislavovich (RU),
Ivanov Andrej Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Aksionernoe obshchestvo "Vedushchij
nauchno-issledovatel'skij institut khimicheskoy
tekhnologii" (AO "VNIKHT") (RU),
Aksionernoe obshchestvo
"Nauchno-proizvodstvennoe obединenie
"Tsentralnyj nauchno-issledovatel'skij institut
tekhnologii mashinostroeniya" (AO "NPO
"TSNIITMASH") (RU)**

(54) **METHOD OF PREPARING STEEL POWDER**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to the field of powder metallurgy of alloyed steels used in the manufacture of corrosion-resistant and wear-resistant products using methods of traditional powder metallurgy, 3D printing, MIM-technologies. Method for obtaining steel powder includes chlorination of steel waste in molten potassium chloride, calciumthermic reduction of metal chlorides in the melt, cooling the melt, crushing, washing of the obtained steel powder

and drying, wherein before reduction, one-time addition into the melt of alloying metals in the form of fluorine-containing salts is performed at a temperature of 780–800 °C and stirring the melt at rate of 300–360 rpm for 10–20 minutes under isothermal conditions.

EFFECT: invention is aimed at facilitating the production of steel powders with precise content of alloying components.

1 cl, 3 ex

RU 2 664 110 C2

RU 2 664 110 C2

Изобретение относится к области порошковой металлургии, а именно к способам изготовления легированных порошков сталей методом восстановления галогенидов металлов в расплавах солей.

5 Легированные порошки сталей широко используются при изготовлении коррозионностойких и износостойких изделий методами традиционной порошковой металлургии, 3D печати, МИМ-технологий.

В процессе получения легированных порошков методом восстановления в расплавах солей существует проблема неполного усвоения и неравномерного распределения легирующих компонентов в порошках, что затрудняет гарантированное получение
10 требуемых свойств сталей. В большинстве случаев неполнота и неравномерность легирования обусловлена физико-химическими свойствами самих легирующих компонентов. Например, причиной неполного усвоения легирующих компонентов может стать их повышенная летучесть, в результате чего они быстро испаряются из зоны реакции, не успевая восстановиться до металла. В расплавах хлоридов щелочных
15 металлов высокой летучестью обладают хлориды Ti, Si, Mo, Nb, V и, напротив, крайне низкую летучесть имеют хлориды Fe, Cr, Ni, Cu, Co, La, Zr, Mn.

Актуален поиск путей стабилизации химического состава легированных порошков.

Известен способ получения порошков металлов (сплавов, сталей) [Ru №2423557 от 18.03.2009], включающий электрохимическое растворение металлических анодов -
20 прутков металлов (сплавов, сталей) и восстановление образующихся хлоридов металлов в объеме электролита эквивалентным количеством генерируемого на катоде восстановителя - металла электролита, охлаждение расплава, отмывку порошка от электролита водой, сушку порошка. При получении данным методом порошков стали 12X18H10T процесс электрохимического растворения и восстановления проводят в
25 расплавах хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов при 800°C в течение 0,6 ч.

Недостатком способа является невозможность получения порошков сталей с требуемым химическим составом, что связано с испарением из расплава летучих хлоридов Ti и Si, так как процесс восстановления проводят при высокой температуре
30 800°C в течение достаточно длительного времени - 0,6 ч.

Известен способ получения порошков редких металлов и их сплавов [RU №2416493 от 15.12.2009], включающий приготовление шихты из комплексных солей хлоридов редких металлов и хлорида калия, нагрев и плавление шихты при 750-800°C, единовременное магнитермическое восстановление хлоридов редких металлов,
35 выдержку расплава в изотермических условиях в течение 15±5 минут, охлаждение расплава, отделение порошка от плава промывкой кислотой и водой, сушку порошка. При получении данным методом порошков сплава Zr-5% 1Nb процесс восстановления проводят при 750°C.

Недостатком способа является проблематичность получения порошков сплавов Zr-Nb с точным химическим составом из-за испарения хлоридов Nb в процессе плавления шихты при 750°C. В зависимости от продолжительности операции плавления шихты
40 изменяется количество испаренного ниобия, а значит и состав порошка сплава.

Наиболее близкой по технической сущности к предлагаемому изобретению является принятая за прототип технология получения порошков стали 12X18H10T, основанная
45 на кальциетермическом восстановлении смеси хлоридов металлов в расплаве хлорида калия [«Новая технология получения порошков нержавеющей сталей, пригодных для использования в аддитивных технологиях» /А.В. Ивакин, О.А. Аржаткина, А.В. Самохин, О.В. Токарева, В.Д. Федоров [Электронный ресурс]: II международная конференция

«Аддитивные технологии: настоящее и будущее»: ВИАМ, 16.03.2016. - Режим доступа к сборнику трудов: admin@viam.ru]. Технология включает хлорирование отходов стали 12X18H10T (состав, %: 17-19 Cr, 8-13 Ni, 0,4-1,0 Ti, 0,2-0,8 Si) в расплаве хлорида калия при 850°C, кальциетермическое восстановление хлоридов металлов в расплаве при 800-850°C, охлаждение расплава, отмывку порошка стали, сушку порошка.

Недостатком данной технологии получения порошка является утрата легирующих компонентов Ti и Si на стадии хлорирования отходов стали из-за их испарения в виде летучих хлоридов.

Техническим результатом предложенного способа является получение порошков сталей с заданным содержанием легирующих компонентов и достижение равномерного распределение этих компонентов в восстановленных порошках.

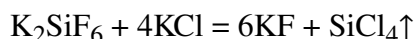
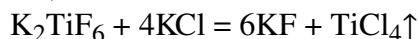
Технический результат достигается тем, что в способе получения порошка стали, включающем хлорирование отходов стали в расплаве хлорида калия, кальциетермическое восстановление хлоридов металлов в расплаве при перемешивании, охлаждение расплава, отмывку порошка стали, сушку порошка, согласно изобретению перед восстановлением в расплав вводят легирующие металлы в виде фторсодержащих солей.

Технический результат достигается и тем, что введение фторсодержащих солей в расплав осуществляют одновременно. Достижению технического результата способствует введение фторсодержащих солей в расплав при температуре 780-800°C и перемешивании со скоростью 300-360 об/мин, а также выдержка расплава в изотермических условиях при перемешивании в течение 10-20 минут.

Сущность способа заключается в совокупности отличительных признаков проведения процесса введения легирующих металлов в расплав солей.

Первым существенным отличием является введение в расплав легирующих металлов в виде комплексных фторсодержащих солей типа K_2TiF_6 , K_2SiF_6 , или фторидов низших валентностей MoF_3 , VF_3 в количестве, соответствующем марке стали. Данные фторсодержащие соли, с одной стороны, растворимы в расплаве хлорида калия, а с другой стороны, не испаряются из расплава, что обеспечивает равномерное распределение всех легирующих компонентов в расплаве, а значит и в получаемом порошке.

Вторым существенным отличием является введение фторсодержащих солей в расплав при температуре 780-800°C. Указанной температуры достаточно, чтобы завершился процесс растворения фторсодержащих солей легирующих металлов в расплаве хлорида калия. Уменьшение температуры менее 780°C приводит к кристаллизации расплава хлорида калия и торможению процесса растворения фторсодержащих солей. Увеличение температуры процесса выше 800°C провоцирует нежелательный процесс анионного обмена между реагентами, а именно между фторидами легирующих металлов и хлоридом калия с образованием летучих хлоридов легирующих компонентов, что описывается реакциями:



Испарение из расплава легирующих компонентов приводит к уменьшению их содержания в порошке стали.

Третьим существенным отличием является одновременный ввод фторсодержащих солей с последующей выдержкой расплава в течение 10-20 минут при перемешивании в изотермических условиях. Указанного времени достаточно, чтобы завершился процесс

растворения фторсодержащих солей.

Уменьшение времени выдержки менее 10 минут приводит к неполноте растворения фторсодержащих солей и, как следствие, к неравномерному распределению легирующих компонентов в расплаве, что отрицательно сказывается на однородности химического состава получаемых порошков. Увеличение времени высокотемпературной выдержки расплава более 20 минут стимулирует протекание обменных реакций с образованием летучих хлоридов металлов, что приводит к снижению содержания этих металлов в порошке стали. Единовременный ввод фторсодержащих солей создает одинаковые временные условия для растворения всех вводимых легирующих компонентов.

Последовательный ввод солей приводит к нежелательному увеличению времени пребывания в реакционной системе компонентов, введенных первыми, что стимулирует у них протекание обменных реакций с образованием летучих хлоридов.

Четвертым существенным отличием является перемешивание расплава со скоростью 300-360 об/мин. Данной скорости перемешивания достаточно для обеспечения хорошей гомогенизации расплава, равномерного распределения в его объеме фторсодержащих солей и получения порошка стали с однородным химическим составом. Снижение скорости перемешивания менее 300 об/мин приводит к недостаточной гомогенизации фторсодержащих солей в расплаве, а повышение скорости перемешивания более 360 об/мин - к разбрызгиванию расплава.

Процесс введения легирующих компонентов в виде фторсодержащих солей прост в аппаратном оформлении. Введение легирующих металлов в расплав непосредственно перед операцией восстановления позволяет не только точно корректировать состав порошков, но и создавать порошки с новыми составами.

В общем случае способ получения порошка легированной стали согласно изобретению осуществляется следующим образом.

Обезжиренные отходы стали в виде стружки размером 1×0,5×0,5 мм и осушенный хлористый калий загружают в кварцевую реторту, оснащенную герметичной крышкой с газоходами, мешалкой и сифоном. Реторту устанавливают в охранный металлический стакан и помещают электрообогреваемую плавильную печь. Разогревают реторту до температуры 800-850°C, при которой происходит плавление хлорида калия. Включают мешалку. Через расплав барботируют газообразный хлор в течение 2 часов для хлорирования стальной стружки. В процессе хлорирования в расплаве накапливаются нелетучие хлориды (FeCl_3 , CrCl_3 , NiCl_2 и пр.), а летучие хлориды (TiCl_4 , SiCl_4 и пр.)

испаряются из расплава и удаляются в вентиляционную систему. Полученный расплав сливают вакуумным сифоном в тигель-реактор из карбида кремния, оснащенный мешалкой и герметичной крышкой из нержавеющей стали, установленный в шахтную электрообогреваемую плавильную печь. Температуру расплава поддерживают на уровне 780-800°C. Скорость перемешивания расплава 300-360 об/мин. В расплав вводят единовременно «залпом» те легирующие компоненты, которые испарились при хлорировании, причем их вводят в виде фторсодержащих солей (например, K_2TiF_6 и K_2SiF_6). Расплав выдерживают в течение 10-20 минут при перемешивании со скоростью 300-360 об/мин. Затем в расплав вводят восстановитель - металлический кальций для восстановления хлоридов металлов. Расплав выдерживают при перемешивании в изотермических условиях в течение 15±5 минут и выливают с помощью вакуумного сифона в приемник для охлаждения. Остывший плав извлекают из приемника, дробят и обрабатывают раствором 0,1-0,3 молярной соляной кислоты и водой. Полученный порошок стали сушат при температуре не более 40°C. Анализ содержания компонентов

в порошке осуществляют атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на приборе «Vista-Pro» фирмы «Varian».

Заявленное изобретение иллюстрируется примерами.

Пример 1. В хлоратор загружают обезжиренные отходы стали 12X18H10T (состав, 5
%: Cr - 18, Ni - 11, Ti - 0,8, Si - 0,5) в виде стружки размером 1×0,5×0,5 мм, массой 0,1 кг и осушенный хлористый калий в количестве 0,8 кг. Хлорирование стружки проводят при 800°C в течение 2 часов. Расплав переливают сифоном из хлоратора в тигель-реактор печи восстановления. Температуру расплава в тигле-реакторе устанавливают на уровне 800°C. Скорость перемешивания расплава 300 об/мин. В расплав вводят 10
единовременно «залпом» 0,004 г K_2TiF_6 и 0,0039 г K_2SiF_6 . Расплав выдерживают при перемешивании в изотермических условиях в течение 10 мин. Затем в расплав вводят восстановитель - металлический кальций в количестве 0,12 кг (из расчета 110% на восстановление хлоридов и фторидов металлов). Температура расплава поднимается на 30°C до 830°C за счет теплового эффекта реакции восстановления. Расплав 15
выдерживают при перемешивании в течение 10 мин, после чего сливают вакуумным сифоном в приемник. Охлаждают расплав в приемнике до комнатной температуры. Плав извлекают из приемника, дробят до кусков размером 5-10 мм и обрабатывают раствором соляной кислоты и водой для отмычки от избытка восстановителя и солей $CaCl_2$, CaF_2 , KCl . Порошок сушат на воздухе. Определенный состав порошка составляет, 20
%: Cr - 18, Ni - 11, Ti - 0,8, Si - 0,5. Состав порошка стали соответствует марке 12X18H10T.

Пример 2. В данном примере процесс получения порошка стали из отходов (стружки) стали марки 08X17H15M3T (состав, %: Cr - 17, Ni - 14, Mo - 3,3, Ti - 0,5) аналогичен процессу, описанному в примере 1. Отличие заключается в том, что операцию 25
хлорирования стружки проводят при 850°C, а введение легирующих компонентов и кальциетермическое восстановление при 780 и 810°C соответственно. Скорость перемешивания расплава 360 об/мин. Легирующие компоненты вводят в виде 0,0025 г K_2TiF_6 и 0,0053 г MoF_3 . Расплав выдерживают при перемешивании в изотермических условиях в течение 20 мин. Затем в расплав вводят восстановитель - металлический 30
кальций в количестве 0,13 кг (из расчета 120% на восстановление хлоридов и фторидов металлов). Расплав выдерживают при перемешивании в течение 10 мин, после чего сливают вакуумным сифоном в приемник и охлаждают. Плав извлекают из приемника, дробят, обрабатывают раствором соляной кислоты и водой. Полученный порошок сушат на воздухе. Определенный состав порошка составляет, %: Cr - 17, Ni - 14, Mo - 3,4, Ti - 0,6. Состав порошка стали соответствует марке 08X17H15M3T. 35

Пример 3. В данном примере показана возможность изменения марки стального порошка от 12X18H10T до 09X16H15M3Б. Процесс получения порошка аналогичен процессу, описанному в примере 1 и 2. В данном примере операцию хлорирования стружки проводят при 800°C, а введение легирующих компонентов и кальциетермическое 40
восстановление при 800 и 830°C соответственно. Скорость перемешивания расплава 300 об/мин. Перед кальциетермическим восстановлением в расплав вводят единовременно «залпом» 0,0049 г NiF_2 , 0,0053 г MoF_3 и 0,0021 г K_2NbF_6 . Расплав выдерживают при перемешивании в изотермических условиях в течение 15 мин. Затем в расплав вводят восстановитель - металлический кальций в количестве 0,13 кг (из 45
расчета 120% на восстановление хлоридов и фторидов металлов). Расплав выдерживают при перемешивании в течение 10 мин, после чего сливают вакуумным сифоном в приемник и охлаждают. Плав извлекают из приемника, дробят и обрабатывают раствором соляной кислоты и водой. Порошок сушат на воздухе. Определенный состав

порошка составляет, %: Cr - 16, Ni - 14, Mo - 2,7, Nb - 0,7. Состав порошка стали соответствует марке 09X16H15M3Б.

Анализируя данные примеров, видно, что предложенный способ позволяет получать порошки стали с заданным составом, в то время как при использовании известной технологии получают порошки без части легирующих компонентов. Дополнительным преимуществом является возможность изменения состава порошков стали путем введения дополнительных легирующих компонентов.

(57) Формула изобретения

Способ получения порошка стали, включающий хлорирование отходов стали в расплаве хлорида калия, кальциетермическое восстановление хлоридов металлов в расплаве, охлаждение расплава, дробление, отмывку полученного порошка стали и сушку, отличающийся тем, что перед восстановлением осуществляют единовременный ввод в расплав легирующих металлов в виде фторосодержащих солей при температуре 780-800°C и перемешивании расплава со скоростью 300-360 об/мин в течение 10-20 минут в изотермических условиях.