



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2008104621/02, 07.07.2006**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.07.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
07.07.2005 FR 0507255

(43) Дата публикации заявки: **20.08.2009** Бюл. № 23

(45) Опубликовано: **20.03.2011** Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 4775598 A, 04.10.1988. RU 2179097 C2, 27.06.2000. US 5073459 A, 17.12.1991. FR 2777215 A1, 15.10.1999.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **07.02.2008**

(86) Заявка РСТ:
FR 2006/001643 (07.07.2006)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/006945 (18.01.2007)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мишу, рег.№ 364**

(72) Автор(ы):

**ДУЭН Мирьям (FR),
БАКО Мари-Пьер (FR),
БОЙЕ Александра (FR),
ГРЕГУАР Орели (FR),
ЖОССО Пьер (FR),
МЕРСЬЕ Себастьян (FR),
МОРЕЛЬ Арьель (FR),
НАДЛЕР Жазон (FR),
НАВЭО Серж (FR),
РИО Катрин (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

**ОНЭРА (ОФФИС НАСЬОНАЛЬ Д'ЭТЮД
Э ДЕ РЕШЕРШ АЭРОСПАСЬЯЛЬ) (FR)**

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СОЕДИНЕНИЯ ПАЙКОЙ ШАРИКОВ ИЗ СУПЕРСПЛАВА И ИЗДЕЛИЯ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ ЭТИХ СБОРОК

(57) Реферат:

Изобретение относится к области изготовления множества полых металлических изделий из множества первичных изделий и может быть использовано при производстве звукопоглощающих материалов. Каждое из полых изделий состоит из оболочки из первого металлического материала, окружающей со всех сторон центральное пространство, свободное от металлического материала, и частиц на основе второго металлического материала, отличного от первого,

покрывающих внутреннюю и/или наружную поверхность оболочки. Согласно способу на частицы каждого изделия предварительно наносят слой припоя и соединяют между собой частицы пайкой. При этом при нанесении частиц на наружную поверхность оболочки центральное пространство первичных изделий пустое, либо в нем размещают сердцевину из органического материала, которую затем удаляют пиролизом во время пайки. 3 н. и 13 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B22F 3/11 (2006.01)**B22F 1/02** (2006.01)**B23K 1/00** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008104621/02, 07.07.2006**(24) Effective date for property rights:
07.07.2006

Priority:

(30) Priority:
07.07.2005 FR 0507255(43) Application published: **20.08.2009 Bull. 23**(45) Date of publication: **20.03.2011 Bull. 8**(85) Commencement of national phase: **07.02.2008**(86) PCT application:
FR 2006/001643 (07.07.2006)(87) PCT publication:
WO 2007/006945 (18.01.2007)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

**DUEhN Mir'jam (FR),
BAKO Mari-P'er (FR),
BOJE Aleksandra (FR),
GREGUAR Orel'i (FR),
ZhOSSO P'er (FR),
MERS'E Sebast'en (FR),
MOREL' Ar'el' (FR),
NADLER Zhazon (FR),
NAVEhO Serzh (FR),
RIO Katrin (FR)**

(73) Proprietor(s):

**ONEhRA (OFFIS NAS'ONAL' D'EhTJuD Eh DE
RESHERSh AEhROSPAS'JaL') (FR)**

(54) METHOD OF PRODUCING AND JOINTING TOGETHER BALLS MADE FROM SUPER ALLOY, AND ARTICLES MADE THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to production of multiple hollow metal articles from multiple primary articles, and may be used in production of noise absorbing materials. Each hollow article consists of shell from first primary metal material surround central space with no metal material, and particles based on second metal material, other than the first one, that coat inner and/or outer shell surface. In

compliance with proposed method, particles of each article are pre-coated by solder allot and soldered together. Note here that in applying particles on shell outer surface, central space of primary articles is not filled, or organic material core is arranged therein to be removed therefrom by pyrolysis during soldering.

EFFECT: higher efficiency.

16 cl, 3 ex

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу одновременной реализации множества полых металлических элементов.

Предшествующий уровень техники

5 Звуковое излучение самолета при коммерческом использовании при взлете может достигать 155 дБ величины, большей порогового значения боли в ушах, составляющего 130 дБ. Таким образом, желательно уменьшить указанный уровень звукового излучения. Один путь для решения данной проблемы заключается в
10 поглощении шума в одной из точек его излучения, то есть на уровне двигателей. Такая задача была решена в “холодных” частях двигателей, но “горячие” части до настоящего времени не были предметом акустической обработки. Поэтому желательно разработать материал, обладающий функцией акустического поглощения, предназначенный для горячих частей самолетных двигателей. Это возможно путем
15 изготовления сопла, способного частично поглощать шум, производимый внутри двигателя.

Кроме того, чтобы дополнить функцию защиты предметов и людей, особый интерес представляет изготовление систем, способных поглощать много кинетической
20 энергии, но имея при этом очень малый вес.

Система, которая может отвечать указанным различным техническим требованиям - это использование ячеистых материалов на основе шариков.

Однако в настоящее время на рынке существуют только сферические частицы на основе никеля и керамические или органические сферические частицы. Соединение
25 упомянутых элементов спеканием не позволяет варьировать до бесконечности сочетания, желательные для реализации вышеупомянутых задач, и, кроме того, температурные характеристики частиц предельно ограничены как на уровне механической прочности, так и на уровне устойчивости в окислительной и
30 корродирующей окружающей среде.

Чтобы разрешить указанные трудности, было решено разработать новый материал, который будет обладать следующими преимуществами:

- возможность иметь характеристики, предписываемые в технических требованиях, исходящих из моделирования;
- 35 - возможность использовать материал, более подходящий для применения;
- возможность изготовить плотные стенки за одну операцию;
- возможность получения многофункционального материала.

Краткое изложение существа изобретения

40 Задачей настоящего изобретения является создание способа, в котором используют множество первичных элементов, каждый из которых состоит из оболочки из первого металлического материала, окружающей со всех сторон центральное пространство, свободное от металлического материала, и частицы на основе второго металлического материала, отличного от первого, покрывающие внутреннюю и/или наружную
45 поверхность указанной оболочки, при этом на вышеуказанные частицы каждого первичного элемента предварительно нанесен слой припоя и частицы соединены между собой пайкой.

Дополнительные характеристики изобретения изложены ниже.

50 Первый металлический материал является никелем и/или кобальтом.

Второй металлический материал изготовлен из суперсплава на основе никеля и/или кобальта.

Пайку осуществляют, используя в качестве припоя сплав на основе никеля и/или

кобальта, содержащий бор или фосфор.

Припой получают химическим осаждением в ванне, содержащей, по меньшей мере, соль никеля и/или кобальта и соединение бора или фосфора.

Припой находится в виде покрытия упомянутых частиц.

5 Частицы наносят путем приклеивания, по меньшей мере, одним клеем, который удаляют пиролизом во время пайки.

Центральное пространство первичных элементов пустое, при этом частицы покрывают наружную поверхность оболочки.

10 Первичные элементы располагают во взаимном контакте таким образом, чтобы получить единую ячеистую металлическую структуру пайкой частиц, покрывающих совокупность первичных элементов.

15 В центральном пространстве первичных элементов размещена сердцевина из органического материала, причем первичные элементы получены путем нанесения частиц на сердцевину и покрытия химическим осаждением первого металлического материала, при этом сердцевину удаляют пиролизом во время пайки.

Первый металлический материал удаляют химическим травлением после пайки.

Первый металлический материал преобразуют путем алюминирования после пайки.

20 Оболочки имеют в основном сферическую форму.

Предметом настоящего изобретения является также совокупность полых металлических элементов, которая получена способом, описанным выше, где каждый полый элемент содержит слой суперсплава на основе никеля и/или кобальта, окружающий со всех сторон пустое центральное пространство.

25 Согласно одному аспекту изобретения используют множество шариков или сферических частиц и на поверхность каждой из которых наносят порошок суперсплава; для этого наклеивают порошок сплава, требуемого для формирования оболочки, на поверхность сферических частиц, служащих сердцевиной. Чтобы 30 обеспечить хорошее удерживание порошкообразных частиц во время спайки частиц порошка, необходима твердая оболочка. Она может быть осаждена, если она не присутствует вначале, либо сверху порошкообразных частиц суперсплава, либо снизу.

Чтобы сформировать материал, шарики соединяют пайкой. Для этого элементарные шарики (из чистого никеля, композиционного никеля, никеля, 35 покрытого механосинтезом, и никеля, покрытого приклеенным суперсплавом) обрабатывают химически с получением слоя припоя (сплав никель-бор, осажденный способом, описанным в FR 2531103), который впоследствии будет подвергнут термообработке, т.е. пайке.

40 Для улучшения характеристик полученных таким образом изделий по отношению к окислению и коррозии в горячем состоянии можно подвергнуть материал алюминированию, модифицированному или немодифицированному (например, раскрытому в FR 1490744 A, FR 2094258 A, FR 2276794 A, FR 2638174 A и FR 2853329 A). Состав суперсплава выбирают так, чтобы обеспечить термомеханическую 45 нагрузку во время высокотемпературного применения, но его устойчивость к термохимическим условиям газовой струи должна быть обеспечена защитным покрытием.

Изобретение проиллюстрировано ниже примерами, не носящими ограничительного 50 характера.

Пример I

Электrolитические покрытия не позволяют получить химический состав суперсплава. Чтобы решить эту задачу, можно непосредственно спечь порошок

суперсплава с получением желаемого сплава. Если формуют данный порошок, то после соответствующих термообработок можно получить желаемую форму. Но данная операция не позволяет получить полые сферические частицы, так как оболочка сферической частицы разрушится до того, как начнется спекание. Таким образом, задача заключается в том, чтобы приклеить порошкообразные частицы суперсплава непосредственно на поверхность сердцевин в форме шариков и применить термообработку, предназначенную для спекания зерен порошка суперсплава между собой. Данная операция может иметь место только при очень высокой температуре.

Чтобы обойти эту трудность, было предложено использовать метод пайки. Данная обработка заключается в нанесении тонкого слоя припоя на основе никель-бора на поверхность каждого зерна порошка суперсплава, поставляемого в продажу под названием IN738, состав которого в % масс. следующий:

Ni: основа; Co: 8,5; Cr: 16,0; Ti: 3,4; Al: 3,4; W: 2,6; Mo: 1,75; Ta: 1,75; C: 0,17.

Таким образом, простая термообработка позволяет спаять зерна порошка вместе и получить суперсплав. Когда порошок суперсплава предварительно обработан химическим осаждением Ni-B, слой порошка становится, после прокаливания, плотным и однородным сплавом, так как зерна порошка спаяны между собой. В случае данного изобретения нанесенный слой припоя Ni-B составляет 0,1 мкм. Этот слой легко получить следующим образом. Вычисляют поверхность партии обрабатываемого порошка. Рассчитывают массу слоя 0,1 мкм никель-бор (плотность $8,25 \text{ г/см}^3$ при содержании бора около 4% масс.). Учитывая, что для функционирования ванна должна содержать около 8 г/л никеля и что желательно работать до тех пор, пока концентрация никеля не станет нулевой, необходимо и достаточно количество материала в ванне привести в соответствие с количеством обрабатываемого порошка. Описанным способом очень легко получают слой припоя предварительно заданной и воспроизводимой толщины.

Порошок, обработанный таким образом, должен быть нанесен на сферическую сердцевину для получения полых сферических частиц. Порошки непосредственно приклеивают к поверхности шариков из вспененного полистирола. Для осуществления наклеивания действуют следующим образом.

Смешивают на часовом стекле около 90 см^3 порошка IN738 ($D_{50} \approx 40 \text{ мкм}$), покрытого слоем 0,1 мкм никель-бора, и 10 см^3 эпоксидного клея марки ARALDITE 2011 при помощи пистолета-аппликатора, который позволяет дозировать различные количества клея и отвердителя с получением оптимальной смеси, рекомендуемой производителем.

На второй стадии добавляют туда сотню шариков из полистирола.

Затем при помощи второго часового стекла катают шарики в смеси порошок + эпоксидный клей.

Как только вся поверхность сердцевин покрыта, шарики, покрытые таким образом, размещают на перфорированной пластине и помещают в сушильный шкаф для сушки при 60°C .

Полученная толщина слоя порошок + клей составляет около 0,1 мм.

Чтобы сохранить минимальную механическую прочность сферических частиц, становящихся полыми при удалении сердцевины, необходима оболочка, еще твердая при температуре плавления никель-бора. Для этого на поверхность композиционного слоя порошок + никель-бор + эпоксидный клей наносят тонкое покрытие из никеля толщиной около 40 мкм.

На данной стадии после осаждения никеля сердцевина из полистирола может быть

растворена при помощи ацетона или, предпочтительно, бензола, однако есть опасность получить обрушение шарика в результате растворения сердцевины и клея. Таким образом, предпочтительно удалить сердцевину пиролизом в то же самое время, что и клей, при термообработке.

В данном случае термообработка обеспечивает мягкое удаление полистирола карбонизацией. Для этого шарики помещают навалом в тигель из оксида алюминия, снабженный крышкой с отверстиями, предназначенной для сохранения шариков на месте во время операций откачки. Как только получен вакуум ниже 10^{-3} Па, проводят следующую термообработку:

- подъем температуры со скоростью $0,5^{\circ}\text{C}$ в минуту до температуры 450°C ,
- горизонтальный участок температурной кривой в течение 45 минут,
- подъем температуры со скоростью 5°C в минуту до температуры 1150°C ,
- горизонтальный участок температурной кривой в течение 20 минут,
- быстрое охлаждение (от 1150°C до 600°C приблизительно за 15 минут).

В результате данной обработки получают шарики из IN738, покрытые никелем. Никель может быть удален простым промыванием в растворе 20% об. азотной кислоты. Но в случае защиты от окисления и коррозии при нагревании данный слой никеля может быть выгодно использован для создания покрытия на основе бета-NiAl при помощи алюминирования, хорошо известного специалисту. В данном примере шарики, изготовленные таким образом, не соединены между собой и могут быть подвергнуты поверхностной обработке, например полированию, как это практикуется в случае изготовления шариков для шарикоподшипников, с единственным различием, что в нашем случае полученные сферические частицы будут полыми. Затем они могут быть соединены между собой с получением единой ячеистой металлической структуры известным способом (FR 2585445 A).

Пример II

В отличие от примера I в качестве сердцевины использовали полые сферические частицы из никеля, поставляемые фирмой ATEGA. Данные полые сферические частицы свободны от полистирола, причем исходная сердцевина из полистирола была удалена термообработкой в ходе процесса изготовления у поставщика.

После нанесения смеси порошка IN738 и клея, как описано в примере I, сферические частицы размещали на перфорированной пластине и помещали на сушку при 60°C в сушильный шкаф. В отличие от примера I шарики в данном случае могут быть непосредственно подвергнуты термообработке. Для этого шарики помещали на подложку соответствующей формы в зависимости от конечной структуры, которую желали получить, например подложку в форме двугранного угла, чтобы получить плотную укладку, затем помещали в вакуумную печь. Чтобы избежать разрушения сборки, можно либо покрыть все перфорированной крышкой (чтобы удалять воздух) либо склеить шарики между собой клеем с быстрым схватыванием типа цианакрилатного клея.

Во всех случаях применяемая термообработка могла бы представлять собой термообработку, предназначенную для любой операции пайки, потому что, кроме пиролиза клеев (эпоксидного и, в случае необходимости, цианакрилатного), нет полистирола, подлежащего удалению. При вакууме ниже 10^{-3} Па применяли следующую термообработку:

- подъем температуры со скоростью 5°C в минуту до температуры 450°C ,
- горизонтальный участок температурной кривой в течение 45 минут,
- подъем температуры со скоростью 5°C в минуту до температуры 1150°C ,

- горизонтальный участок температурной кривой в течение 20 минут,
- быстрое охлаждение (от 1150°C до 600°C приблизительно за 15 минут).

В данном случае конечное изделие получают за одну операцию: зерна порошка спаяны между собой и полые сферические элементы между собой. В данном случае невозможно шлифовать внешнюю часть оболочки для того, чтобы получить совершенную сферическую частицу.

Как в предыдущем примере, после операций соединения можно осуществить алюминирование, хорошо известное специалистам, для защиты полученных изделий от окисления и коррозии в горячем состоянии.

Пример III

Действовали как в примере II, заменяя порошок IN738 сплавом Astroloy, состав которого, в % масс., следующий:

Ni: основа; Co: 17,0; Cr: 15,0; Ti: 3,5; Al: 4,0; Mo: 5,0; C: 0,04; B: 0,025.

Получали аналогичный результат, а именно изделие из алюминированного сплава Astroloy.

Изобретение не ограничено никелем и суперсплавами на основе никеля в качестве первого и второго металлических материалов, но оно применимо к любым парам, образованным первым металлическим материалом, способным непосредственно образовать непрерывную оболочку, в частности, при химическом осаждении, и вторым металлическим материалом, не обладающим упомянутой способностью, но который может быть подвергнут пайке в порошкообразном состоянии. Можно назвать в качестве второго металлического материала, не ограничивая данный список, порошки железных сплавов (обычные и тугоплавкие стали), сплавов на основе никеля, кобальта, хрома, меди, серебра или золота. Данная технология применима также при формах изделий, отличных от сферических: полые кубы, трубы маленьких или больших размеров. Данная технология позволяет также изготавливать материал по заявке: изделие рассчитывают, изготавливают сердцевину и изготавливают конечный материал (подход, называемый "материал на заказ"). Можно применять данную технологию не только к сферическим полым изделиям, но и к изделиям любой формы, зависящей от сердцевины.

Формула изобретения

1. Способ одновременного изготовления множества полых металлических изделий из множества первичных изделий, каждое из которых состоит из оболочки из первого металлического материала, окружающей со всех сторон центральное пространство, свободное от металлического материала, и частиц на основе второго металлического материала, отличного от первого, покрывающих внутреннюю и/или наружную поверхность вышеупомянутой оболочки, отличающийся тем, что на частицы каждого изделия предварительно наносят слой припоя и соединяют между собой частицы пайкой, причем при нанесении частиц на наружную поверхность оболочки центральное пространство первичных изделий пустое.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве первого металлического материала используют никель и/или кобальт.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве второго металлического материала используют суперсплав на основе никеля и/или кобальта.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве второго металлического материала используют суперсплав на основе никеля и/или кобальта.

5. Способ по п.3, отличающийся тем, что пайку осуществляют, используя в качестве

припой сплав на основе никеля и/или кобальта, содержащий бор или фосфор.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что припой наносят химическим осаждением в ванне, содержащей, по меньшей мере, соль никеля и/или кобальта и соединение бора или фосфора.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что припой наносят в виде покрытия вышеупомянутых частиц.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что частицы обрабатывают путем склеивания, по меньшей мере, одним клеем, который удаляют пиролизом во время пайки.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутые частицы покрывают наружную поверхность оболочки.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что перед пайкой первичные изделия располагают во взаимном контакте таким образом, чтобы получить единую ячеистую металлическую структуру путем пайки частиц, покрывающих множество первичных изделий.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что оболочки имеют в основном сферическую форму.

12. Способ одновременного изготовления множества полых металлических изделий из множества первичных изделий, каждое из которых состоит из оболочки из первого металлического материала, окружающей со всех сторон центральное пространство, свободное от металлического материала, и частиц на основе второго металлического материала, отличного от первого, покрывающих внутреннюю и/или наружную поверхность вышеупомянутой оболочки, отличающийся тем, что на частицы каждого изделия предварительно наносят слой припоя и соединяют между собой частицы пайкой, причем в центральном пространстве первичных изделий размещена сердцевина из органического материала, а при нанесении частиц на внутреннюю поверхность оболочки первичные изделия получают путем нанесения вышеупомянутых частиц на сердцевину и покрытия химическим осаждением первого металлического материала, при этом сердцевину удаляют пиролизом во время пайки.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что первый металлический материал удаляют химическим травлением после пайки.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что первый металлический материал преобразуют путем алюминирования после пайки.

15. Способ по п.12, отличающийся тем, что оболочки имеют в основном сферическую форму.

16. Единая ячеистая металлическая структура полых металлических изделий, полученных способом по любому из пп.1-15, в которой каждое полое изделие содержит слой суперсплава на основе никеля и/или кобальта, окружающий со всех сторон пустое центральное пространство.