

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238595**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427642**

(51) Int. Cl.

C04B 35/645 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **05.11.2018**

(54)

Sposób otrzymywania półwyrobów z cyrkonu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.05.2020 BUP 11/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

13.09.2021 WUP 24/21

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ
– INSTYTUT OBRÓBKI PLASTYCZNEJ,
Poznań, PL
POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA,
Częstochowa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**DARIUSZ GARBIEC, Poznań, PL
ANNA KAWAŁEK, Częstochowa, PL
KIRILL OZHMEGOV, Zwienigorod, RU**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jerzy Łuczak

PL 238595 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania półwyrobów z cyrkonu poprzez spiekanie iskrowo-plazmowe proszku cyrkonu, co w praktyce oznacza zastosowanie technologii SPS (ang. Spark Plasma Sintering). Wyroby z cyrkonu, jako innowacyjne produkty, mają zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. związanych: z energetyką jądrową, produkcją aparatury chemicznej oraz elementów urządzeń elektrycznych i elektronicznych, a także w dziedzinie chirurgii.

Znany stan techniki obejmuje sposoby wytwarzania porowatego kompozytu w procesie spiekania iskrowo-plazmowego, gdzie cyrkon nie występuje w czystej postaci, ale jako wolframian cyrkonu, tytanian cyrkonu, który tworzy materiał kompozytowy, np. z aluminium.

Z chińskiego opisu zgłoszenia patentowego CN 105886823 (A), znany jest sposób wytwarzania porowatego materiału kompozytowego na bazie cyrkonu i aluminium, polegający na mechanicznym rozdrobnieniu i mieszaniu w młynie kulowym proszku wolframianu cyrkonu i proszku aluminium, wagiowo po 50%, następnie przeprowadzeniu suszenia i przesiewania, w celu zmieszania proszków oraz zastosowanie spiekania iskrowo-plazmowego dla uzyskania porowatego materiału kompozytowego wolframianu cyrkonu-aluminium. Rozwiązanie to charakteryzuje się wysoką porowatością kompozytu oraz niską wartością rozszerzalności cieplnej. Metoda ta jest głównie stosowana do wytwarzania porowatego, aluminiowo-cyrkonowo-wolframianowego materiału kompozytowego.

Znany jest również z chińskiej publikacji zgłoszenia patentowego CN 105543609 (A), sposób wytwarzania materiału kompozytowego na bazie węgliku boru z cyrkonem, który obejmuje proces mieszania w młynie kulowym i dwuetapowe spiekanie iskrowo-plazmowe przy dużej szybkości nagrzewania i krótkim czasie spiekania. Pozwala to na efektywne zmniejszenie reakcji pomiędzy osnową z węgliku boru i proszkiem cyrkonowym, co poprawia odporność na pękanie materiału kompozytowego. Poprzez przyjęcie dwuetapowego spiekania pod ciśnieniem uzyskuje się szybkie zagęszczenie w wysokiej temperaturze, przez co unika się zjawiska reakcji między cyrkonem, a węglikiem boru i wzrostu ziarna. Jest to prosta technologia wytwarzania materiału kompozytowego o niskiej gęstości, wysokiej twardości, dobrej odporności na kruche pękanie, odporności na wysoką temperaturę, który stanowi zdolny do stabilnej pracy w temperaturze 1200°C lub niższej i odporny na uderzenia materiał konstrukcyjny.

W opisie zgłoszenia patentowego CN 103560060 (A) ujawniony został termokrystaliczny materiał z węgliku cyrkonu oraz sposób jego wytwarzania i należy do dziedziny techniki obejmującej ogniotrwałe materiały z katodą metaliczną.

Zastosowano charakterystykę emisji termicznej czystej katody z węgliku cyrkonu. Sposób przygotowania obejmuje etapy, w których sproszkowany węgiel cyrkonu jest mielony za pomocą młyna kulowego o dużej mocy, a następnie przechodzi przez sito o 200 oczkach. Proszek jest umieszczany w narzędziu, a następnie spiekany metodą iskrowo-plazmową, natomiast katodę z węgliku cyrkonu w wymaganym rozmiarze i z czystą powierzchnią uzyskuje się metodami liniowego cięcia, toczenia i polerowania metalograficznego. Termodynamiczny materiał katodowy ma tę zaletę, że jest prosty w procesie wytwarzania, ma dobre parametry emisji cieplnej i jest odporny na działanie atmosfery.

Znane sposoby wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie proszków metali, proszków ceramicznych, mieszaniny proszków, w tym proszku z cyrkonu są bardzo pracochłonne i czasochłonne, wymagają również znacznych naddatków na obróbkę mechaniczną.

Natomiast tradycyjny proces technologiczny wytwarzania wyrobów lub półwyrobów z cyrkonu, składa się z następujących operacji:

- wytworzenie spieku z proszku cyrkonu metodami prasowania i spiekania;
- topienie spieku w celu otrzymania wlewka;
- otrzymanie z wlewka półwyrobu metodami przeróbki plastycznej na gorąco i obróbki mechanicznej;
- wyciskanie na gorąco;
- wytwarzanie wyrobów gotowych metodami przeróbki plastycznej na zimno w połączeniu z różnymi operacjami pośrednimi.

Taki proces wytwarzania wyrobów lub półwyrobów z cyrkonu jest bardzo skomplikowany ze względu na dużą ilość procesów przeróbki plastycznej i pośrednich procesów obróbek cieplnej i mechanicznej. Wydajność tych procesów jest mała z powodu dużego odpadu technologicznego w poszczególnych operacjach.

Rozwiązanie według wynalazku eliminuje problemy i niedogodności związane z zastosowaniem rozwiązań znanych ze stanu techniki.

Istota wynalazku, którym jest sposób otrzymywania półwyrobów z cyrkonu poprzez spiekanie iskrowo-plazmowe polegający na umieszczeniu proszku cyrkonu w komorze zasypowej, utworzonej przez matrycę wykonaną z grafitu oraz stemple wykonane z grafitu i oddzieleniu proszku cyrkonu od matrycy, i stempli folią wykonaną z miedzi lub cyrkonu oraz folią z grafitu, polega na tym, że w procesie spiekania iskrowo-plazmowego w próżni o wartości 0,01–0,10 mbar, korzystnie 0,05 mbar, proszek cyrkonu poddaje się w kolejnych zabiegach: prasowaniu pod ciśnieniem 50–100 MPa, korzystnie 80 MPa, utrzymując to ciśnienie przez cały czas trwania procesu, dalej nagrzewaniu z wykorzystaniem prądu impulsowego do temperatury spiekania 700–850°C, korzystnie 800°C, z szybkością nagrzewania 50–400°C/min, korzystnie 100°C/min, a następnie spiekaniu w temperaturze spiekania w czasie 5–15 min, korzystnie 10 min, oraz chłodzeniu do temperatury otoczenia z szybkością chłodzenia 5–400°C/min, korzystnie 10°C/min. Po czym przeprowadza się operację wyżarzania ukształtowanego półwyrobu z cyrkonu w temperaturze 580–750°C, korzystnie 580°C, w czasie 30–120 min, korzystnie 120 min, i powoli chłodzi się półwyrób do temperatury otoczenia.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku, uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- Cyrkon charakteryzuje się unikalnym połączeniem parametrów fizyczno-mechanicznych i ciepłno-fizycznych oraz niską wartością współczynnika przekroju czynnego na absorpcję neutronów termicznych ($0,18 \pm 0,02$ bara; $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$), dlatego otrzymane sposobem według wynalazku półwyroby i wyroby z cyrkonu znajdują szerokie zastosowanie w energetyce jądrowej. Ponadto, cyrkon po napromieniowaniu w reaktorze, wykazuje również stosunkowo niską radioaktywność,
- cyrkon charakteryzuje się także wyjątkowo wysoką odpornością na korozję i odpowiednio dobrymi właściwościami mechanicznymi przy pracy w agresywnym środowisku, dlatego półwyroby i wyroby z cyrkonu znajdują zastosowanie do produkcji aparatury chemicznej oraz elementów urządzeń elektrycznych i elektronicznych, takich jak: lampy elektronowe, kondensatory, prostowniki,
- wyroby z cyrkonu nie wywołują niepożądanych reakcji alergicznych w ludzkim organizmie, dlatego mają duże zastosowanie w chirurgii,
- półwyrób z cyrkonu otrzymuje się w jednym procesie metalurgii proszków.

Przedmiot wynalazku, uwidoczniono w przykładzie wykonania na rysunku, przedstawiającym schematycznie układ narzędzi do wytwarzania półwyrobów cyrkonowych metodą spiekania iskrowo-plazmowego (SPS), w przekroju osiowym.

Proces spiekania proszku cyrkonu realizowany jest w urządzeniu wykorzystującym metodę SPS z zamkniętą komorą zasypową, utworzoną przez matrycę 1 wykonaną z grafitu oraz stemple 2 (górną i dolną) wykonane z grafitu. Proszek cyrkonu 5 w utworzonej przez matrycę 1 i stemple 2 komorze zasypowej oddzielony jest od matrycy 1 i stempli 2 bezpośrednio folią miedzianą lub cyrkonową 4, a następnie folią grafitową 3.

Poprzez grafitowe stemple 2, w skutek oddziaływania docisku hydraulicznego następuje jednoosiowe, jednostronne prasowanie pod ciśnieniem proszku cyrkonu 5 z jednoczesnym spiekaniem w wyniku przepływających przez grafitowe stemple 2, matrycę 1 oraz konsolidowany w niej proszek cyrkonu 5, impulsów prądu stałego z podłączonego do obwodu sterowania generatora impulsów prądu stałego. Proces spiekania z jednoczesnym prasowaniem proszku cyrkonu 5 odbywa się w obecności gazów ochronnych lub w próżni. Ciągły pomiar temperatury realizowany jest za pomocą termopary umieszczonej w grafitowej matrycy 1 lub za pomocą pirometru umiejscowionego nad powierzchnią zagęszczanego proszku 5.

Proszek cyrkonu 5 umieszcza się w komorze zasypowej znanego urządzenia, wykorzystującego metodę SPS. W procesie spiekania iskrowo-plazmowego, proszek cyrkonu 5 poddaje się spiekaniu z jednoczesnym prasowaniem w próżni o wartości 0,05 mbar. Najpierw prasuje się pod ciśnieniem 80 MPa, utrzymując to ciśnienie przez cały czas trwania procesu, a następnie nagrzewa się z wykorzystaniem prądu impulsowego do temperatury spiekania 800°C z szybkością nagrzewania 100°C/min i prowadzi się spiekanie w temperaturze spiekania w czasie 10 min, po czym następuje chłodzenie do temperatury otoczenia z szybkością chłodzenia 10°C/min. Po tym procesie należy przeprowadzić operację wyżarzania ukształtowanego półwyrobu z cyrkonu w temperaturze 580°C w czasie 120 min, a następnie półwyrób należy powoli chłodzić do temperatury otoczenia.

Dzięki zastosowaniu nowego sposobu, półwyroby z cyrkonu otrzymuje się w wyniku jednego procesu metalurgii proszków, w urządzeniu do spiekania iskrowo-plazmowego – SPS (ang. Spark Plasma Sintering) z zamkniętą komorą zasypową.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania półwyrobów z cyrkonu poprzez spiekanie iskrowo-plazmowe, polegający na umieszczeniu proszku cyrkonu w komorze zasypowej, utworzonej przez matrycę wykonaną z grafitu oraz stemple wykonane z grafitu i oddzieleniu proszku cyrkonu od matrycy i stempli folią wykonaną z miedzi lub cyrkonu oraz folią z grafitu, **znamienny tym**, że w procesie spiekania iskrowo-plazmowego, w próżni o wartości 0,01–0,10 mbar, korzystnie 0,05 mbar, proszek cyrkonu poddaje się w kolejnych zabiegach: prasowaniu pod ciśnieniem 50–100 MPa, korzystnie 80 MPa, utrzymując to ciśnienie przez cały czas trwania procesu, dalej nagrzewaniu z wykorzystaniem prądu impulsowego do temperatury spiekania 700–850°C, korzystnie 800°C, z szybkością nagrzewania 50–400°C/min, korzystnie 100°C/min, a następnie spiekaniu w temperaturze spiekania w czasie 5–15 min, korzystnie 10 min, oraz chłodzeniu do temperatury otoczenia z szybkością chłodzenia 5–400°C/min, korzystnie 10°C/min, po czym przeprowadza się operację wyżarzania ukształtowanego półwyrobu z cyrkonu w temperaturze 580–750°C, korzystnie 580°C, w czasie 30–120 min, korzystnie 120 min, i powoli chłodzi się półwyrob do temperatury otoczenia.

Rysunek

