

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246245 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437441**

(22) Data zgłoszenia: **2021.03.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.10.25 BUP 30/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.23 WUP 52/2024**

(51) MKP:

B22F 3/14 (2006.01)

- | | |
|--|---|
| | <p>(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA,
Częstochowa, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ –
POZNAŃSKI INSTYTUT TECHNOLOGICZNY,
Poznań, PL</p> <p>(72) Twórca(-y) wynalazku:
ANNA KAWAŁEK, Częstochowa, PL
DARIUSZ GARBIEC, Poznań, PL
OZHMEGOV KIRILL, Zwienigrod, RU</p> <p>(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Magdalena Filipek-Marzec,
Częstochowa, PL</p> |
|--|---|

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania półwyrobów z niobu

PL 246245 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania półwyrobów z niobu poprzez spiekanie proszku niobu, co w praktyce oznacza zastosowanie technologii spiekania iskrowo-plazmowego (ang. Spark Plasma Sintering, SPS). Wyroby z niobu, jako innowacyjne produkty, mają zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. związanych: z energetyką jądrową, produkcją aparatury chemicznej oraz elementów urządzeń elektronicznych, medycyną a także w przemyśle zbrojeniowym. Spośród czystych metali niob charakteryzuje się najwyższą temperaturą nadprzewodnictwa ($T = 30\text{ K}$). Materiały nadprzewodzące na bazie niobu są stosowane w akceleratorach cząstek, między innymi w wielkim zderzaczu hadronów (ang. LargeHadronCollider, LHC) i będą stosowane w jego następcy (FutureCircularCollider, FCC). Materiały te zapewniają gęstość prądu krytycznego do 3500 A/mm^2 w polu magnetycznym 12 T i przy temperaturze $4,2\text{ K}$. Charakteryzują się małą rezystywnością resztkową i dobrymi własnościami mechanicznymi. Niob jest wykorzystywany także w energetyce jądrowej ze względu na niewielki efektywny przekrój absorpcji neutronów ($1,15 \cdot 10^{-28}\text{ Sm}^2$) i dobrą wytrzymałość na rozciąganie. Te korzystne właściwości determinują niob i stopy na jego podstawie, jako materiał, z którego wykonywane są koszulki na pręty paliwowe w reaktorach jądrowych.

Niob jest głównym pierwiastkiem do domieszkowania cyrkonu przy produkcji koszulek i prętów paliwowych dla ciśnieniowych reaktorów wodnych (PWR). W stopach tych niob podnosi odporność na korozję i skutecznie wpływa na zmniejszenie zawartości wodoru. Niob i jego stopy coraz częściej zastępuje tantal przy produkcji elementów silników odrzutowych, niob jest bardziej preferowany niż tantal, ponieważ ma znacznie niższą masę właściwą i jest bardziej podatny do przeróbki plastycznej. Niob może być stosowany na implanty, ponieważ charakteryzuje się dobrą biokompatybilnością. Czysty niob i jego tlenek używany jest także przy budowie kondensatorów, zastępując tantal w układach o szczególnych wymaganiach. W ostatnich latach niob stosowany jest również do katalizacyjnej konwersji oleju palmowego i jako biopaliwo do silników wysokoprężnych.

Znany jest tradycyjny proces technologiczny wytwarzania wyrobów z niobu, który składa się z następujących operacji:

- wytworzenie spieku z proszku niobu metodami prasowania i spiekania;
- topienie spieku w piecach łukowych w celu otrzymania wlewka;
- otrzymanie z wlewka półwyrobu metodą kucia na gorąco i obróbka mechaniczna;
- wyciskanie na gorąco i obróbka mechaniczna;
- wytwarzanie wyrobów gotowych metodami przeróbki plastycznej na zimno (walcowanie, ciągnięcie) w połączeniu z różnymi operacjami pośrednimi.

Taki proces wytwarzania wyrobów lub półwyrobów z niobu jest bardzo skomplikowany, ze względu na dużą liczbę procesów przeróbki plastycznej i pośrednich procesów obróbek cieplnej i mechanicznej. Wydajność tych procesów jest mała z powodu dużego odpadu technologicznego w poszczególnych operacjach. Znane są również metody wytwarzania półwyrobów z proszku niobu, gdzie proszek niobu pod ciśnieniem 710 MPa jest prasowany na pręty, które następnie są spiekane prądem stałym. Proces ten prowadzony jest w próżni. Po procesie spiekania metal poddawany jest procesowi kucia i ponownie spiekany. W wyniku procesu prasowania z proszku niobu powstają pręty, które spiekane są w piecu próżniowym dwuetapowo. Pierwszy etap – nagrzewanie prętów do $T = 300\text{--}400^\circ\text{C}$ odbywa się z małą szybkością nagrzewania. Następnie, pręty wytrzymywane są w tej temperaturze w celu usunięcia wodoru. W drugim etapie spiekania pręty nagrzewane są z małą szybkością nagrzewania do temperatury 2300°C i następnie wytrzymywane w tej temperaturze powyżej 2 h w zależności od wielkości pręta.

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

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu otrzymywania półwyrobów z proszku niobu, który pozwoli znacznie skrócić zarówno czas wytwarzania półwyrobów poprzez wyeliminowanie wielu procesów przeróbki plastycznej oraz zużycie materiału przez ograniczenie naddatków technologicznych w porównaniu do procesu tradycyjnego. Półwyroby otrzymane według nowej technologii posiadają takie same własności mechaniczne jak otrzymane metodą tradycyjną.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania półwyrobów z niobu poprzez spiekanie iskrowo-plazmowe, polegający na umieszczeniu proszku niobu w komorze zasypowej, utworzonej przez matrycę wykonaną z grafitu oraz stemple wykonane z grafitu i oddzieleniu proszku niobu od matrycy i stempli folią wykonaną z tantalu lub wolframu, charakteryzuje się tym, że w operacji spiekania iskrowo-plazmo-

wego z wykorzystaniem prądu impulsowego napięciu 3–12 V, korzystnie 7 V z jednoczesnym prasowaniem w próżni o wartości 0,01–0,10 mbar, korzystnie 0,05 mbar proszek niobu poddaje się kolejno prasowaniu pod ciśnieniem 50–100 MPa, korzystnie 50 MPa, utrzymując to ciśnienie przez cały czas trwania procesu, nagrzewaniu do temperatury spiekania 1800–2200°C, korzystnie 2000°C, z szybkością nagrzewania 50–400°C/min, korzystnie 100°C/min, spiekaniu w temperaturze spiekania 1800–2200°C, korzystnie 2000°C, w czasie 5–15 min, korzystnie 10 min, a następnie chłodzeniu do temperatury otoczenia z szybkością chłodzenia 5–600°C/min, korzystnie 400°C/min.

Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie układ narzędzi do wytwarzania półwyrobów z proszku niobu metodą spiekania iskrowo-plazmowego (SPS), w przekroju osiowym.

Przykład 1. Sposób spiekania proszku niobu realizowany jest poprzez spiekanie iskrowo-plazmowe w zamkniętej komorze zasypowej, utworzonej przez matrycę (1) wykonaną z grafitu oraz stemple (2) (górny i dolny) wykonane z grafitu. Proces spiekania iskrowo-plazmowego odbywa się w próżni o wartości 0,05 mbar. Proszek niobu (5) w ilości 130 g (ilość proszku zależy od wielkości półwyrobu) umieszczany jest w utworzonej przez matrycę (1) i stemple (2) komorze zasypowej, oddzielony jest od matrycy (1) i stempli (2) bezpośrednio folią wykonaną z tantalu (4), a następnie folią wykonaną z grafitu (3). Poprzez stemple (2), w skutek oddziaływania docisku hydraulicznego następuje jednoosiowe i jednostronne prasowanie proszku niobu (5) pod ciśnieniem prasowania 50 MPa, takie ciśnienie utrzymywane jest przez cały czas trwania procesu. Następnym etapem procesu spiekania jest nagrzewanie proszku niobu (5) do temperatury spiekania 2000°C, w wyniku przepływających przez grafitowe stemple (2) i matrycę (1) impulsów prądu stałego z podłączonego do obwodu generatora impulsów prądu stałego, gdzie wartość prądu impulsowego ma napięcie 7 V. Szybkość nagrzewania wynosi 100°C/min. Proces spiekania proszku niobu (5) z jednoczesnym prasowaniem trwa 10 min i prowadzony jest w temp. 2000°C. Ostatnim etapem jest chłodzenie do temperatury otoczenia z szybkością chłodzenia 400 C/min. Ciągły pomiar temperatury realizowany jest poprzez otwór w stemple lub matrycy za pomocą pirometru. Do matrycy wykonanej z grafitu (1) wsuwana jest folia (3) wykonana z grafitu. Następnie wsuwana jest folia (4) wykonana z tantalu. Do matrycy wsuwany jest stempel dolny (2) wykonany z grafitu, a następnie folia (3) wykonana z grafitu i folia (4) wykonana z tantalu. Następnie do tak utworzonej komory zasypowej wsypywany jest proszek niobu (5) w ilości 130 g. Na usypany proszek nakładana jest folia (4) wykonana z tantalu, a następnie folia (3) wykonana z grafitu, oraz wsuwany jest stempel górny (2) wykonany z grafitu. Następnie na matrycę nasuwana jest izolacja termiczna wykonana z grafitu (6). Tak przygotowany zestaw narzędziowy umieszcza się w komorze próżniowej znanego urządzenia do spiekania iskrowo-plazmowego i poddaje procesowi spiekania.

Proces spiekania podzielony jest na etapy. W etapie pierwszym następuje wytworzenie próżni o wartości 0,05 mbar. Następnie, w etapie drugim, proszek poddawany jest jednoosiowemu i jednostronnemu prasowaniu do wartości ciśnienia prasowania wynoszącej 50 MPa. Następnie, w etapie trzecim, zagęszczony proszek poddawany jest nagrzewaniu z szybkością 100°C/min do temperatury spiekania wynoszącej 2000°C z maksymalnym napięciem prądu stałego wynoszącym 7 V i maksymalnym natężeniem prądu stałego wynoszącym 6 A. Czas trwania impulsu prądowego wynosi 15 ms, a czas przerwy pomiędzy impulsami wynosi 3 ms. Po osiągnięciu temperatury spiekania, w etapie czwartym, zagęszczany proszek jest wygrzewany w tej temperaturze przez 10 min, a następnie, w etapie piątym, chłodzony do temperatury otoczenia z szybkością 400°C/min. Po schłodzeniu do temperatury otoczenia, spiek wyjmowany z narzędzi.

Dzięki zastosowaniu nowego sposobu, półwyroby z niobu otrzymuje się w wyniku jednego procesu metalurgii proszków, podczas procesu spiekania iskrowo-plazmowego znanego urządzenia do spiekania iskrowo-plazmowego (ang. Spark Plasma Sintering, SPS).

Otrzymane półwyroby mają właściwości: twardość 260 HV, umowna granica plastyczności $R_{0,2} = 520$ MPa, wytrzymałość na ściskanie $R_C = 945$ MPa.

Przykład 2

Przykład 2 różni się od 1 tym, że zamiast folii z tantalu stosuje się folię (3) z wolframu oraz wartości poszczególnych wartości sposobu są następujące:

- ilość proszku niobu = 80 g
- wartość prądu impulsowego ma napięcie = 3 V
- próżnia = 0,01 mbar
- ciśnienie prasowania 60 MPa
- nagrzewanie w temp. = 1800°C z szybkością 50°C/min
- spiekanie w temp. = 1800°C w czasie 15 min
- chłodzenie z szybkością = 10°C/min

Przykład 3

Przykład 3 różni się od 1 tym, że zamiast folii z tantalu stosuje się folię (4) z wolframu oraz wartości poszczególnych wartości sposobu są następujące:

- ilość proszku niobu = 400 g
- wartość prądu impulsowego ma napięcie = 8 V
- próżnia = 0,1 mbar
- ciśnienie prasowania = 100 MPa
- nagrzewanie w temp. = 2200°C z szybkością 400°C/min
- spiekanie w temp. = 2200°C w czasie 5 min
- chłodzenie z szybkością = 600°C/min.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania półwyrobów z niobu poprzez spiekanie iskrowo-plazmowe, polegający na umieszczeniu proszku niobu w komorze zasypowej, utworzonej przez matrycę wykonaną z grafitu oraz stemple wykonane z grafitu i oddzieleniu proszku niobu od matrycy i stempli folią wykonaną z tantalu lub wolframu, **znamienny tym**, że w operacji spiekania iskrowo-plazmowego z wykorzystaniem prądu impulsowego napięciu 3–8 V, korzystnie 7 V z jednoczesnym prasowaniem w próżni o wartości 0,01–0,10 mbar, korzystnie 0,05 mbar proszek niobu poddaje się kolejno prasowaniu pod ciśnieniem 50–100 MPa, korzystnie 50 MPa, utrzymując to ciśnienie przez cały czas trwania procesu, nagrzewaniu do temperatury spiekania 1800–2200°C, korzystnie 2000°C, z szybkością nagrzewania 50–400°C/min, korzystnie 100°C/min, spiekaniu w temperaturze spiekania 1800–2200°C, korzystnie 2000°C, w czasie 5–15 min, korzystnie 10 min, a następnie chłodzeniu do temperatury otoczenia z szybkością chłodzenia 5–600°C/min, korzystnie 400°C/min.

Rysunek