(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2016 年 9 月 15 日 (15.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2016/141870 A1

(51) 国际专利分类号:
B02C 17/20 (2006.01) *B02C 25/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/075835

(22) 国际申请日: 2016 年 3 月 8 日 (08.03.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201510103202.3 2015 年 3 月 9 日 (09.03.2015) CN
201510884690.6 2015 年 12 月 3 日 (03.12.2015) CN

(71) 申请人: **中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY)** [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(72) 发明人: **刘祖铭 (LIU, Zuming)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **苏鹏飞 (SU, Pengfei)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **黄伯云 (HUANG, Boyun)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **段清龙 (DUAN, Qinglong)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **麻梦梅 (MA, Mengmei)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **郭旸 (GUO, Yang)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 **陈仕奇 (CHEN, Shiqi)**; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。

(74) 代理人: **长沙市融智专利事务所 (RONG ZHI PATENT AGENCY)**; 中国湖南省长沙市雨花区人民中路 308 号, Hunan 410011 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) **Title**: METHOD OF ELIMINATING HOLLOWNESS DEFECT IN ATOMIZED ALLOY POWDER

(54) **发明名称** : 一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法

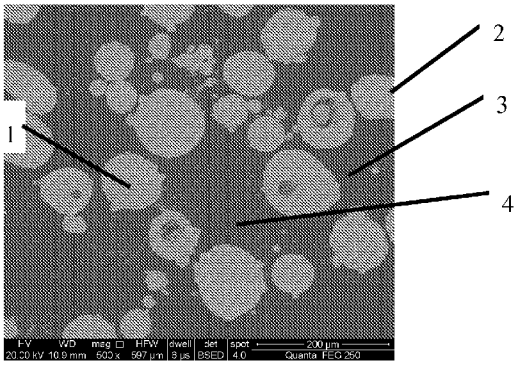


图 1

(57) **Abstract**: A method of eliminating a hollowness defect in an atomized alloy powder, in which a ball-milling process is performed on an atomized alloy powder to eliminate a hollowness defect at an interior of a powder particle. The method comprises: controlling a milled ball diameter, a mass ratio and a ball material ratio of milled balls having different diameters, combining the same with a control of a ball milling time to perform a multi-directional 3-dimensional impact on the powder, thus achieving a control over a spherical degree of the powder, achieving solid spherical powder, improving a powder utilization ratio, shortening the ball milling time and simplifying the process.

(57) **摘要**: 一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法。对雾化合金粉末进行球磨处理，消除粉末颗粒内部空心缺陷。通过控制磨球的直径、不同直径磨球的质量配比和球料比，再配合球磨时间的控制，对粉末进行多方位立体撞击，实现粉末球形度控制，获得实心球形粉末，提高粉末利用率，球磨时间短，工艺方法简单。

WO 2016/141870 A1

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 关于发明人身份(细则 4.17(i))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及一种消除雾化合金粉末空心缺陷的 方法， 属于粉末冶金材料领域。

[3] 背景技术

[4] 熔体气体雾化是粉末冶金高温合金原料粉末的主要制备方法。但是，气体雾化粉末的主要问题是大量粉末内部易出现含有闭合的、充满雾化介质气体的孔洞，这种含有孔洞的粉末称为空心粉末。由于粉末的 空心 缺陷是完全封闭的，在后续粉末成形过程中难以消除，残留在材料内部形成孔洞。同时，封闭的空心缺陷中残留的气体，会在随后的热处理及服役过程中会发生膨胀，形成热诱导孔洞，或诱发裂纹，严重降低粉末冶金材料的力学性能，特别是粉末高温合金。因此，空心粉末是粉末材料孔洞的主要来源之一，对合金的力学性能会产生严重影响。

[5] 目前雾化工艺制备的高温合金粉末中，粒径超过75μm（200目）的粉末空心率比较高，小颗粒粉末则空心率较低。长期以来，本领域采取粉末筛分的方法去除空心粉。美国、俄罗斯等国家主要使用小于等于53μm（-270目）或45μm（-325目）的雾化粉末制备高温合金，以降低粉末空心缺陷对合金性能的不利影响，粉末利用率只有50%左右。采取筛分的方法可以去除大尺寸空心粉末，但仍然不能完全去除粉末空心粉末，因为过筛的小尺寸粉末也可能出现空心现象。筛分去除空心粉末方法的粉末利用率低，浪费严重，合金制备成本大幅度提高。

[6] 在粉末制备方面，针对雾化粉末出现的空心缺陷问题，主要通过控制雾化工艺来降低空心率。对于等离子旋转电极工艺（ PREP ）制粉，主要是降低旋转电极工艺中棒料转速和雾化气体压力。降低棒料转速，孔洞减少，但粗粉含量高，细粉收得率低，孔洞尺寸也相应增大；提高棒料转速，孔洞增多，但细粉收得率高，孔洞尺寸也相应减小。降低雾化气体压力，空心粉末数量减少，但粗粉含量高，细粉收得率低。由于雾化气体压力降低，降低了熔体的凝固速度，使

得粉末的凝固组织变得粗大。对于氩气雾化制粉（AA），则未见消除粉末空心缺陷的具体工艺措施报道。因此，雾化工艺特点决定了控制雾化工艺只能降低粉末空心率，不能完全消除粉末空心缺陷。

[7] 至今为止，国内外未见消除雾化合金粉末空心缺陷的方法的公开报道。

[8] 发明内容

[9] 本发明的目的在于提供一种 消除雾化合金粉末空心缺陷的方法 。

[10] 一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法， 对雾化 合金 粉末进行机械球磨， 消除合金粉末颗粒内部 空心 缺陷， 机械球磨采用行星式球磨机、搅拌式球磨机、滚筒式球磨机中的一种 。

[11] 所述机械球磨采用至少 3 种不同直径的磨球按质量配比进行配置;

[12] 所述机械球磨采用 4 种磨球，磨球直径分别为 9-11mm 、 7-9mm 、 5-7mm 、 4-6mm ， 4 种磨球按直径从大至小的质量配比为 1:2.5-3.5:0.5-1.5:4-6 进行配置 ;

[13] 所述 4 种磨球直径分别为 10mm 、 8mm 、 6mm 、 5mm ， 4 种磨球按直径从大至小的质量配比为 1:3:1:5 进行配置;

[14] 将雾化合金粉末入球磨罐，球料比 : (8~12) : 1 ，在惰性气体保护下，在行星式球磨机中球磨，球磨转速为 250~350r/min， 时间为 1~4h;

[15] 将雾化合金粉末入球磨罐，球料比 : (8~15) : 1，在惰性气体保护下，在搅拌球磨机中球磨，球磨转速为

[16] 60~150r/min， 时间为 2 ～ 6h。

[17] 本发明的优点和积极效果：

[18] 本发明通过 对雾化合金粉末进行短时间 机械 球磨 ， 使合金粉末发生变形，空心粉末发生塌陷、破裂，并使封闭在粉末空心中的气体得到释放，从而消除合金粉末颗粒内部 空心 缺陷，获得完全实心粉末。

[19] 本发明采用不同直径磨球进行配伍，通过控制磨球的直径和球料比进行球磨能量控制，再配合球磨时间控制，实现粉末变形量控制；通过控制不同直径磨球的比例，对粉末进行多方位立体撞击，实现粉末球形度控制， 获得实心球形粉末 。

[20] 雾化粉末经过球磨处理，可 将筛分去除的大粒径空心不合格粉末变为合格粉末，消除 过筛 的小粒径粉末中出现的空心缺陷和凝固缩孔。

[21] 雾化粉末经球磨产生变形，使粉末的凝固组织得到有效改善。

[22] 本发明采用球磨工艺， 通过控制磨球的直径、不同直径磨球的质量配比和球料比，再配合球磨时间的控制，对粉末进行多方位立体撞击，实现粉末球形度控制， 获得实心球形粉末。 解决了长期困扰本领域的粉末空心问题，将粉末利用率提高到 85% 以上，球磨时间短，工艺方法简单，有利于规模化制备和应用。

[23] 附图说明

[24] 附图1是本发明实施实例1镍基高温合金气体雾化粉末截面扫描电镜（SEM）图片。

[25] 附图2是本发明实施实例1镍基高温合金气体雾化粉末经机械球磨后，粉末截面扫描电镜（SEM）图片。

[26] 从附图1的SEM观察结果可知，实施例1 部分气体雾化粉末出现了明显的空心缺陷，图中粉末1、2、3、4内部出现的空心缺陷，其粒径与同一视场的其他粉末差别不大。

[27] 从附图2的SEM观察结果可知，实施例1气体雾化粉末经机械球磨后，没有观察到粉末空心现象，即粉末空心缺陷消失，粉末的球形度保持良好。

[28] 具体实施方式

[29] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步说明。

[30] 实施例1：

[31] 将气体雾化镍基预合金粉末（成分为 Ni-20.6Co-13Cr-3.8Mo-2.1W-3.4Al-3.9Ti-2.4Ta-0.9Nb （wt%））装入球磨罐中，球料比为8：1，采用 直径为10、8、6、5mm并按1:3:1:5质量比搭配的磨球，抽真空后充入氩气作为保护气氛， 在行星式球磨机中球磨，球磨转速为250r/min，球磨时间为3h， 得到无空心缺陷的镍基高温合金粉末。

[32] 附图1为本实施例球磨处理前的镍基高温合金气体雾化粉末截面扫描电镜（SEM）图片，附图1中可以观察到粉末出现了明显的空心缺陷，其粒径与同一视场的其他粉末差别不大；附图2为本实施例的镍基高温合金气体雾化粉末经机械球

磨后的粉末截面SEM图，没有观察到粉末空心现象。说明机械球磨可以消除 合金粉末颗粒内部 空心 缺陷，获得完全实心粉末。

[33] 实施例2：

[34] 将气体雾化镍基预合金粉末（成分为Ni-20.6Co-13Cr-3.8Mo-2.1W-3.4Al-3.9Ti-2.4Ta-0.9Nb （wt%））装入球磨罐中，球料比为10：1，采用 直径为9、7、5、4mm并按1:3.5:1.5:6质量比搭配的磨球，抽真空后充入氩气作为保护气氛，在行星式球磨机中球磨，球磨转速为300r/min，球磨时间为2h，得到无空心缺陷的镍基高温合金粉末。

[35] 实施例3：

[36] 将气体雾化镍基预合金粉末（成分为Ni-20.6Co-13Cr-3.8Mo-2.1W-3.4Al-3.9Ti-2.4Ta-0.9Nb （wt%））装入球磨罐中，球料比为 10: 1，采用 直径为11、9、7、6mm并按1:2.5:0.5:4质量比搭配的磨球，在氩气保护气氛中，在搅拌式球磨机中球磨，球磨转速为100r/min，球磨时间为3h，得到无空心缺陷的镍基高温合金粉末。

权利要求书

[权利要求 1] 1、一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法，其特征在于，所述方法是对雾化合金粉末进行机械球磨，消除合金粉末颗粒内部空心缺陷。

[权利要求 2] 2、根据权利要求 1 所述的一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法，其特征在于：球磨在惰性气体保护下进行。

[权利要求 3] 3、根据权利要求 2 所述的一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法，其特征在于：机械球磨采用行星式球磨机、搅拌式球磨机、滚筒式球磨机中的一种。

[权利要求 4] 4、根据权利要求 3 所述的一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法，其特征在于：机械球磨采用至少 3 种不同直径的磨球按质量配比进行配置。

[权利要求 5] 5、根据权利要求 3 所述的一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法，其特征在于：机械球磨采用 4 种磨球，磨球直径分别为 9-11mm、7-9mm、5-7mm、4-6mm，4 种磨球按直径从大至小的质量配比为 1:2.5-3.5:0.5-1.5:4-6 进行配置。

[权利要求 6] 6、根据权利要求 5 所述的一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法，其特征在于：4 种磨球直径分别为 10mm、8mm、6mm、5mm，4 种磨球按直径从大至小的质量配比为 1:3:1:5 进行配置。

[权利要求 7] 7、根据权利要求 1-6 任意一项所述的一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法，其特征在于：行星球磨时，将雾化粉末入行星式球磨机的球磨罐，球料比为 (8~12) : 1，在行星式球磨机中球磨，球磨转速为 250~350r/min，时间为 1 ～ 4h。

[权利要求 8] 8、根据权利要求 1-6 任意一项所述的一种消除雾化合金粉末空心缺陷的方法，其特征在于：搅拌球磨时，将雾化粉末入搅拌球磨机的球磨罐，球料比为 (8~15) : 1，在搅拌球磨机中球磨，球磨转速为 60~150r/min，时间为 2 ～ 6h。

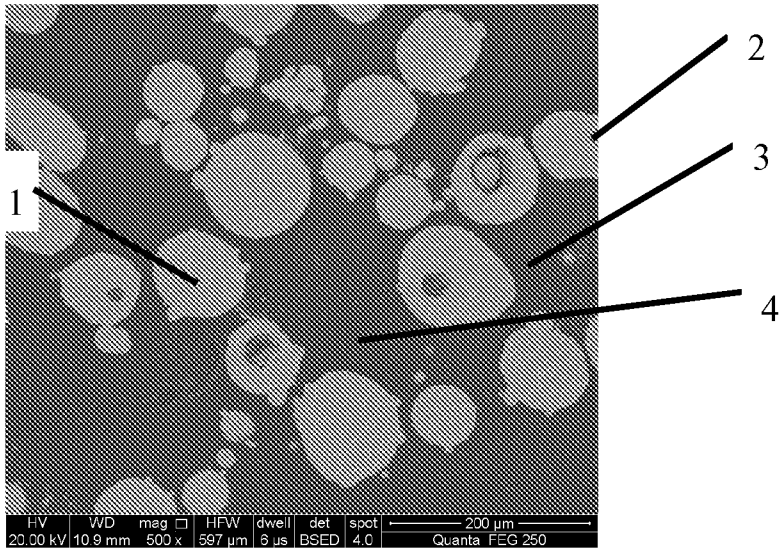

1
2
3
4
HV WD mag HFW dwell det spot 200 µm
20.00 kV 10.9 mm 500 x 597 µm 6 µs BSED 4.0 Quanta FEG 250

图 1

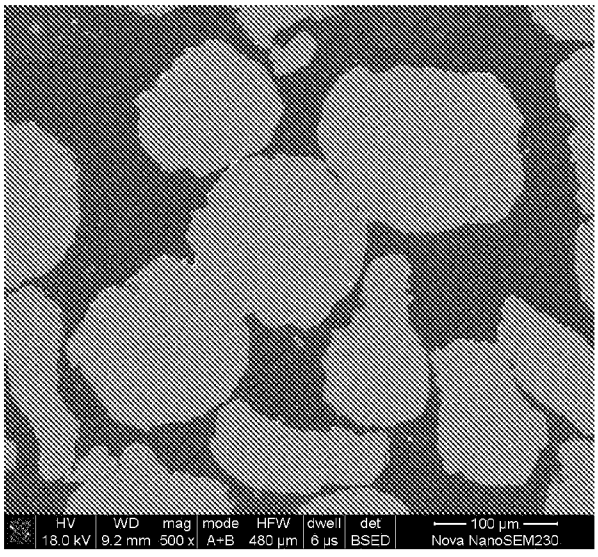

HV WD mag mode HFW dwell det 100 µm
18.0 kV 9.2 mm 500 x A+B 480 µm 6 µs BSED Nova NanoSEM230

图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/075835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B02C 17/20 (2006.01) i; B02C 25/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B02C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS: atomized, alloy, powder, hollow, mechanical, ball milling, particle, rotation speed, time, inert gas

VEN: atomized, alloy, powder, hollow, mechanical, milling, particle, speed, time, inert

CNKI: CENTRAL SOUTH UNIVERSITY, atomized, alloy, powder, hollow

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105344436 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 24 February 2016 (24.02.2016), see claims 1-8	1-8
X	CN 103433480 A (JIANGSU LINGLONG NEW MATERIALS CO., LTD.), 11 December 2013 (11.12.2013), see claims 6-10	1-8
X	CN 103551568 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING), 05 February 2014 (05.02.2014), see claim 1	1-8
X	CN 1358593 A (GANSU LEINUO HEAT EXCHANGE EQUIPMENT CO., LTD.), 17 July 2002 (17.07.2002), see claim 1	1-8
A	US 2004042922 A1 (CUNNINGHAM, J.F. et al.), 04 March 2004 (04.03.2004), see the whole document	1-8
A	JP 2001073012 A (KOREA MACH & MATERIALS INST), 21 March 2001 (21.03.2001), see the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 April 2016 (28.04.2016)	**15 June 2016 (15.06.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **YANG, Peng** Telephone No.: (86-10) **62085158**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/075835

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105344436 A	24 February 2016	None	
CN 103433480 A	11 December 2013	CN 103433480 B	21 October 2015
CN 103551568 A	05 February 2014	CN 103551568 B	09 September 2015
CN 1358593 A	17 July 2002	None	
US 2004042922 A1	04 March 2004	US 6863862 B2	08 March 2005
JP 2001073012 A	21 March 2001	KR 20010010507 A	15 February 2001
		KR 100346762 B1	31 July 2002
		US 6293989 B1	25 September 2001

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/075835

A. 主题的分类

B02C 17/20(2006.01)i；B02C 25/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B02C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNABS：雾化，合金，粉末，空心，机械，球磨，颗粒，转速，时间，惰性气体； VEN：atomized,alloy,powder,hollow,mechanical,milling,particle,speed,time,inert CNKI：中南大学，雾化，合金，粉末，空心

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105344436 A (中南大学) 2016年 2月 24日 (2016-02-24) 参见权利要求1-8	1-8
X	CN 103433480 A (江苏麟龙新材料股份有限公司) 2013年 12月 11日 (2013-12-11) 参见权利要求6-10	1-8
X	CN 103551568 A (北京科技大学) 2014年 2月 5日 (2014-02-05) 参见权利要求1	1-8
X	CN 1358593 A (甘肃雷诺换热设备有限公司) 2002年 7月 17日 (2002-07-17) 参见权利要求1	1-8
A	US 2004042922 A1 (CUNNINGHAM J F等) 2004年 3月 4日 (2004-03-04) 参见全文	1-8
A	JP 2001073012 A (KOREA MACH & MATERIALS INST) 2001年 3月 21日 (2001-03-21) 参见全文	1-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2016年 4月 28日	2016年 6月 15日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 杨鹏 电话号码 (86-10)62085158

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/075835

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	105344436	A	2016年 2月 24日		无		
CN	103433480	A	2013年 12月 11日	CN	103433480	B	2015年 10月 21日
CN	103551568	A	2014年 2月 5日	CN	103551568	B	2015年 9月 9日
CN	1358593	A	2002年 7月 17日		无		
US	2004042922	A1	2004年 3月 4日	US	6863862	B2	2005年 3月 8日
JP	2001073012	A	2001年 3月 21日	KR	20010010507	A	2001年 2月 15日
				KR	100346762	B1	2002年 7月 31日
				US	6293989	B1	2001年 9月 25日