RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240866**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **433029**

(22) Data zgłoszenia: **25.02.2020**

(51) Int.Cl.
C22C 16/00 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)
B22F 3/12 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania gęstego spieku na osnowie cyrkonu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
30.08.2021 BUP 22/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
20.06.2022 WUP 25/22

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
LUCYNA JAWORSKA, Kraków, PL
BOGUSŁAW ONDERKA, Kraków, PL
TOMASZ SKRZEKUT, Kraków, PL
PIOTR NOGA, Juszyczna, PL
MICHAŁ STĘPIEŃ, Kraków, PL
MARCIN PODSIADŁO, Kacice, PL
JUSTYNA PANASIUK, Krasieniec Zakupny, PL
ADAM ZWOLIŃSKI, Kobierniki, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Andrzej Kacperski

PL 240866 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania gęstego spieku na osnowie cyrkonu, przeznaczonego zwłaszcza dla elementów konstrukcyjnych maszyn i urządzeń.

Cyrkon jest metalem o wysokiej, wynoszącej 1850°C, temperaturze topnienia, jednak jest metalem piroforycznym. Cyrkon nie wchodzi w reakcje z większością mocnych kwasów w temperaturze otoczenia. Jego odporność na korozję jest niezwykle wysoka. W podwyższonej temperaturze cyrkon staje się bardziej plastyczny i kowalny. Innym skutkiem nagrzania cyrkonu jest fakt, że zaczyna być on aktywny chemicznie i reagować na przykład z chlorowcami czy azotem. Cyrkon często stosuje się jako dodatek stopowy, co skutkuje tym, że finalny stop wykazuje lepszą odporność na działanie niektórych czynników korozyjnych. Stopy cyrkonu mają niską absorpcję neutronów i mają w miarę dobrą wytrzymałość mechaniczną oraz zadowalającą odporność na korozję naprężeniową. Z tego powodu stopy cyrkonu stosowane są do wytwarzania elementów konstrukcyjnych elektrowni nuklearnych. Stopy cyrkonu są też używane między innymi w medycynie, jubilerstwie, przemyśle chemicznym.

Popularne stopy na bazie cyrkonu, stosowane w elementach konstrukcyjnych elektrowni nuklearnych, to „Zircaloy-2" (stop cyrkonu zawierający około 1,5% mas. Sn, około 0,1% Fe, 0,1% Cr i około 0,05% Ni) i „Zircaloy-4" (stop cyrkonu zawierający około 1,5% mas. Sn, około 0,2% Fe i około 0,1% Cr). Procesy produkcyjne powyższych stopów na bazie cyrkonu są przedstawione w opisach patentowych US3865635, US2772964 oraz US3148055.

Najbardziej powszechne stopy cyrkonu oparte są na układach Zr-Sn, Zr-Nb i Zr-Sn-Nb. Pierwiastki stopowe, dodawane do cyrkonu można podzielić na dwie grupy: stabilizatory fazy α-Zr takie jak Sn i Nb, stabilizatory fazy β-Zr, takie jak Fe, Cr i Ni. Obie grupy pierwiastków stopowych są stosowane w stopach Zr przeznaczonych na części w elektrowniach jądrowych, na przykład na okładziny paliw jądrowych. Wybór, które pierwiastki stopowe są stosowane, jest dokonywany jako kompromis między optymalizacją zachowania korozyjnego, a optymalizacją właściwości mechanicznych i stabilności wymiarowej elementów w wysokich temperaturach.

W układach fazowych opartych na Zr-Sn, zawartość Sn jest zmniejszona, a dodane pierwiastki stopowe to Nb, Fe, Cr, Cu, S. Ograniczenia udziału cyny, zwiększanie udziału niobu i wprowadzanie innych dodatków stopowych przedstawiono w opisach patentowych US4649023, US4938920 i US4963323, w których wskazano lepszą odporność korozyjną stopu, a także US5254308, w którym przedstawiono stop o podwyższonych właściwości mechanicznych.

Dzięki dodatkom Nb materiały z cyrkonu mają wyższą wytrzymałość. Opracowano nowe stopy do zastosowań nuklearnych ZIRLO (Zr-1Nb-1Sn-0,1Fe, w % mas.), E110, E635, NDA, HANA (które zawierają więcej niż 1,0% mas. Nb) i M5 (Zr-1Nb-O).

Podstawową metodą otrzymywania wyrobów z cyrkonu, opisanych powyżej, są metody odlewnicze. Obecnie większość produktów z cyrkonu oraz jego stopów otrzymuje się metodami odlewniczymi.

Zastąpienie stopów cyrkonu przeznaczonych do zastosowań, w szczególności w technice nuklearnej, materiałami spiekanymi na osnowie cyrkonu wymaga wprowadzenia materiałów o dużej gęstości względnej.

Drobno rozdrobniony cyrkon w postaci proszku wykazuje większe tendencje piroforyczne, z uwagi na większą powierzchnię właściwą i dlatego wymaga bardzo dużej ostrożności. Materiał, z którego sproszkowany cyrkon otrzymuje się przez rozdrabnianie jest tak plastyczny, że trudno jest przygotować drobne cząstki o odpowiednio wysokiej gęstości nasypowej, ponieważ cząstki proszków odkształcają się i nie są izometryczne, co wpływa na niską gęstość nasypową proszku cyrkonu, a w następstwie nie pozwala na otrzymanie gęstych spieków cyrkonu.

Jednym z pierwszych patentów dotyczących spiekania cyrkonu był patent według opisu US1760413 (rok 1930). Proszek cyrkonu otrzymano przez redukcję tlenku cyrkonu wapniem metalicznym, w obecności chlorku wapnia. Opisano metodę i urządzenie, w którym zrealizowano proces spiekania. Kolejne rozwiązanie przedstawiono w opisie US2823116 (z roku 1958). Metody modyfikacji składu chemicznego cyrkonu, w celu polepszenia właściwości mechanicznych spieków, opisano w US3507630, w którym przedstawiono dyspersyjne umocnienie proszku cyrkonu tlenkiem itru. W przeszłości głównym problemem w zastosowaniu metalurgii proszków Zr i stopów Zr był brak proszku czystego metalu, przeznaczonego do spiekania. Rozwiązania przedstawione w wymienionych opisach patentowych nie były wystarczające dla wprowadzenia techniki spiekania na większą skalę do produkcji wyrobów z cyrkonu.

Aktualnie znane metody produkcji proszków cyrkonowych i spiekania materiałów cyrkonowych opierają się na spiekaniu reaktywnym wodorków, tlenków, azotków i ich redukcji lub rozkładowi termicznemu podczas procesu spiekania – według opisu US8821610.

Proszki cyrkonu do niedawna były rzadko stosowane, głównie ze względu na wysoką reaktywność cyrkonu i skłonność do utleniania, a także pochłaniania azotu i wodoru. W ciągu ostatnich kilku lat opracowano nowe procesy syntezy proszków cyrkonu i ich sferoidyzacji. Metodę atomizacji metali aktywnych i wysokotopliwych przedstawiono przykładowo w opisach KR20180083343 i KR20180056641. Natomiast metodę rozpylania na zimno (ang. cold spraing) stopów cyrkonu z ograniczonym udziałem tlenu opisano w zgłoszeniu US20100272889.

Coraz częściej stosuje się proszki cyrkonu i jego stopów w technikach przyrostowych, na przykład do spiekania wiązką lasera SLS (ang. Selective Laser Sintering) – 3D. Przykładem proszku przygotowanego dla takich potrzeb jest rozwiązanie przedstawione w opisie CN109434117A. Komercyjne proszki zawierają najczęściej od 2 do 4,5% Hf i są przeznaczone głównie do selektywnego spiekania laserowego. Z uwagi na obecność hafnu nie mogą być stosowane do celów nuklearnych.

Znanych jest także kilka rozwiązań dotyczących litych materiałów zawierających cyrkon z domieszką manganu, ale otrzymywanych metodami odlewniczymi a nie metodą spiekania. Jedno z takich rozwiązań przedstawiono w opisie JP3057074B2. Wskazano, że miedź, mieszanina manganu z miedzią lub sam mangan poprawiają odporność na korozję stopów na osnowie cyrkonu, otrzymanych technikami odlewniczymi. Mangan w tych materiałach wprowadzano w ilości do 0,2%.

Innymi rozwiązaniami, w których wprowadza się mangan są materiały przeznaczone do oczyszczania środowiska z wodoru i z azotu. Są to najczęściej proszki lub gąbki stopów przedstawione w patencie US8961816. Takie stopy składają się z cyrkonu, wanadu, tytanu oraz, opcjonalnie, jednego lub więcej pierwiastków wybranych spośród żelaza, chromu, manganu, kobaltu, niklu i aluminium.

Znane są także metody otrzymywania z proszków, metodami spiekania, porowatych materiałów z cyrkonu, przeznaczonych do sorpcji gazów. W opisach US6398980 i US6322720 przedstawiono proces wytwarzania porowatych, nie mających tendencji do parowania, materiałów pochłaniających gazy, zawierających co najmniej jeden, pierwszy pierwiastek wybrany spośród Zr i Ti i co najmniej jeden, drugi pierwiastek wybrany spośród V, Cr, Mn i Ni, w którym wyjściowe proszki metali są wytwarzane drogą redukcji tlenków za pomocą wodorku wapnia, i tak otrzymane proszki są zagęszczane i spiekane.

Celem wynalazku jest otrzymanie gęstych, praktycznie bezporowatych materiałów na osnowie cyrkonu z mieszaniny proszku cyrkonu i manganu, o niskiej zawartości tlenu, bez zastosowania procesów redukcyjnych lub rozkładu składników na przykład wodorków, za pomocą spiekania.

Istota sposobu wytwarzania gęstego spieku, według wynalazku, na osnowie proszku cyrkonu, polegającego na wymieszaniu proszków i poddaniu ich spiekaniu w warunkach wysokich temperatur i ciśnień, polega na tym, że do mieszaniny proszków cyrkonu o czystości powyżej 99,5% i różnej wielkości nie przekraczającej 60 μm dodaje się proszek manganu o wielkości od 0,05 μm do 45 μm i czystości powyżej 99,5%, w ilości od 1% masy do 2,5% masy, mieszaninę proszków poddaje się mechanicznemu mieszaniu w wodzie z szybkością mieszania od 100 obr/min do 400 obr/min, w czasie minimum 16 godzin, wyłączając przerwy na chłodzenie układu mieszającego, a następnie po wysuszeniu w warunkach próżni poddaje się spiekaniu metodą prądu impulsowego SPS w matrycy grafitowej z naniesioną warstwą heksagonalnego azotku boru, w temperaturze 1100–1200°C, w argonie, pod ciśnieniem 35–55 MPa, po czym spieczony materiał poddaje się chłodzeniu skokowemu z szybkością równą lub niższą niż 50°C/min.

W wyniku powyższego procesu otrzymuje się materiał o wysokiej gęstości względnej, wynoszącej do 100%, charakteryzujący się wysoką odpornością korozyjną, bardzo twardy i trudno obrabialny (technikami obróbki mechanicznej i elektroerozyjnej), otrzymany z mieszaniny proszku cyrkonu o różnej wielkości cząstek, nie przekraczającej 60 μm, i proszku manganu, o wielkości od 1 μm do 45 μm, bez zastosowania procesu redukcji składników, metodą ciśnieniową, spiekany iskrą elektryczną SPS.

Nieoczekiwanie okazało się, że wykorzystanie znanej, ale nie stosowanej do proszków cyrkonu, metody spiekania prądem impulsowym SPS (iskrą elektryczną – ang. Spark Plasma Sintering) umożliwia blisko stuprocentowe zagęszczenie mieszaniny proszków cyrkonu i manganu, w ilości do 2,5% wag., i uzyskanie litego spieku o dobrych właściwościach mechanicznych.

Ważnym elementem sposobu wytwarzania spieków cyrkonu według wynalazku, z dodatkiem manganu, jest spiekanie w atmosferze argonu oraz wolne chłodzenie próbki, zwłaszcza w temperaturze poniżej 400°C, gdyż w przeciwnym wypadku niemożliwe jest uzyskanie gęstego materiału z powodu pęknięć.

Sposób według wynalazku umożliwia wyeliminowanie zjawiska redukcji na przykład tlenków lub rozkładu składników, na przykład wodorków, co do tej pory było podstawą otrzymywania materiałów z cyrkonu przy zastosowaniu metody metalurgii proszków.

Ogólna koncepcja gęstego spieku z cyrkonu polega na otrzymaniu materiału, w którym do proszku cyrkonu wprowadzone zostają proszki manganu i mieszanina jest ujednorodniana metodą mieszania w obecności wody, minimum 16 godzin. Mieszanina jest suszona w warunkach próżni, następnie zasypana do grafitowej matrycy pokrytej cienką warstwą heksagonalnego azotku boru hBN (naniesioną z komercyjnego aerozolu) i spieczona w atmosferze argonu prądem pulsacyjnym, pod ciśnieniem. Zawiesina hBN naniesiona jest w formie aerozolu na wewnętrzną część matrycy grafitowej, w celu zabezpieczenia materiału spiekanego przed reakcją z węglem pochodzącym z grafitu.

Proszek cyrkonu i proszek manganu to w warunkach przemysłowego stosowania rozwiązania mieszaniny danych proszków o różnej wielkości. Zarówno w przypadku cyrkonu jak i manganu wykorzystuje się proszek zawierający różne frakcje, nanometryczne i mikrometryczne, nie przekraczając górnej granicy wielkości ziarna.

Składniki wyjściowe dla procesu według wynalazku przedstawiają się następująco: proszek cyrkonu oraz dodatek proszku manganu o wielkości od 0,05 μm do 45 μm i czystości powyżej 99,5%, w ilości od 1% masy do 2,5% masy składników wyjściowych, przy czym wielkość proszku cyrkonu o czystości powyżej 99,5% jest różna ale nie przekracza 60 μm.

P r z y k ł a d 1

Przygotowano mieszaninę 97,5% masy proszku cyrkonu, o zróżnicowanej wielkości cząstek nie przekraczających 60 μm i czystości 99,9%, z 2,5% masy proszku manganu o wielkości od 1 μm do 45 μm i czystości 99,5%. Materiał mieszano w młynie planetarnym z wyłożeniem z tlenku cyrkonu, za pomocą kul z tlenku cyrkonu z dodatkiem wody, z prędkością 100 obrotów/minutę, przez 16 godzin. Po wysuszeniu w warunkach próżni materiał zasypano do matrycy grafitowej zabezpieczonej warstewką heksagonalnego azotku boru i spieczono, w atmosferze argonu, w temperaturze 1100°C pod ciśnieniem 35 MPa. Spieczony materiał poddano chłodzeniu skokowo z szybkością 50°C/min. Uzyskano materiał o gęstości względnej 99%. Twardość materiału HV2 wynosiła 496 ± 3.

P r z y k ł a d 2

Przygotowano mieszaninę 97,5% masy proszku cyrkonu, z proszku będącego mieszaniną cząstek o zróżnicowanej wielkości nie przekraczającej 60 μm i czystości 99,9%, z 2,5% masy proszku manganu o wielkości od 1 μm do 45 μm i czystości 99,5%. Materiał mieszano w młynie planetarnym z wyłożeniem z tlenku cyrkonu, za pomocą kul z tlenku cyrkonu z dodatkiem wody, z prędkością 400 obrotów/minutę, przez 32 godziny. Zastosowano cykl mieszania z przerwą na chłodzenie. Po wysuszeniu w warunkach próżni materiał zasypano do matrycy grafitowej zabezpieczonej warstewką heksagonalnego azotku boru i spieczono, w atmosferze argonu, w temperaturze 1200°C pod ciśnieniem 35 MPa. Uzyskano materiał o gęstości względnej 100%. Spieczony materiał poddano chłodzeniu skokowo z szybkością 50°C/min. Twardość materiału HV2 wynosiła 593 ± 16.

P r z y k ł a d 3

Przygotowano mieszaninę 99% masy proszku cyrkonu, będącego mieszaniną cząstek o wielkości nieprzekraczającej 60 μm i czystości 99,9%, z 1% masy proszku manganu o wielkości 0,05 μm i czystości 99,5%. Materiał mieszano w młynie planetarnym z wyłożeniem z tlenku cyrkonu, za pomocą kul z tlenku cyrkonu z dodatkiem wody, z prędkością 100 obrotów/minutę, przez 32 godziny. Zastosowano cykl mieszania z przerwą na chłodzenie. Po wysuszeniu w warunkach próżni materiał zasypano do matrycy grafitowej zabezpieczonej warstewką heksagonalnego azotku boru i spieczono, w atmosferze argonu, w temperaturze 1100°C pod ciśnieniem 55 MPa. Spieczony materiał poddano chłodzeniu skokowo.

Uzyskano materiał o gęstości względnej 99%. Twardość materiału HV2 wynosiła 472 ± 3.

Dla wszystkich przedstawionych przykładów faza bogata w mangan, niezależnie od prędkości mieszania, znajduje się głównie na granicach ziaren cyrkonu, w postaci Mn_2Zr. Cyrkon występuje po spiekaniu w odmianie α-Zr. Bardzo ważnym zagadnieniem jest powolne chłodzenie materiału po spiekaniu, w przeciwnym przypadku pojawiają się pęknięcia. Zastosowano zatem metodę skokowego chłodzenia z szybkością równą lub niższą niż 50°C/min.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania gęstego spieku na osnowie proszku cyrkonu, polegający na wymieszaniu proszków i poddaniu ich spiekaniu w warunkach wysokich temperatur i ciśnień, **znamienny tym**, że do proszku cyrkonu o czystości powyżej 99,5% i wielkości do 60 μm dodaje się proszek manganu o wielkości od 0,05 μm do 45 μm i czystości powyżej 99,5%, w ilości od 1% masy do 2,5% masy, mieszaninę proszków poddaje się mechanicznemu mieszaniu w wodzie z szybkością mieszania od 100 obr/min do 400 obr/min, w czasie minimum 16 godzin, wyłączając przerwy na chłodzenie układu mieszającego, a następnie po wysuszeniu w warunkach próżni poddaje się spiekaniu metodą prądu impulsowego SPS w matrycy grafitowej z naniesioną warstwą heksagonalnego azotku boru, w temperaturze 1100–1200°C, w argonie, pod ciśnieniem 35–55 MPa, po czym spieczony materiał poddaje się chłodzeniu skokowemu z szybkością równą lub niższą niż 50°C/min.