

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2005-276

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C23C 4/10 (2006.01)

C23C 4/12 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.04.2005**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.12.2006**
(Věstník č. 12/2006)

(71) Přihlašovatel:

Ústav fyziky plazmatu AV ČR, Praha 8, CZ

(72) Původce:

Neufuss Karel Ing., Praha 10, CZ

Brožek Vlastimil Ing., DrSc., Praha 6, CZ

Matějčíček Jiří Ing., PhD., Praha 4, CZ

(74) Zástupce:

ing. Marie Smrčková, patentový zástupce, Velflíkova 8,
Praha 6, 16000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Ochranný povlak na bázi wolframu a způsob
jeho přípravy**

(57) Anotace:

Ochranný povlak, určený zejména pro velkoplošné a tvarově komplikované nanášení na kovové i nekovové materiály, zvláště pak pro speciální žárovzdorné oceli, je tvořen wolframem, karbidem diwolframu W_2C , případně karbidem wolframu WC. Může být též tvořen kovovým wolframem a karbidem diwolframu W_2C v množství do 20 hmotn. %, nebo kovovým wolframem a směsí karbidů wolframu W_2C a WC v množství do 30 % hmotn. Ochranný povlak má měrnou hmotnost 16 až 18,4 g/cm³, tvrdost 8 až 18 GPa a E-modul 230 až 370 GPa. Ochranný povlak se připraví tak, že do plazmového hořáku, s výhodou hořáku s vodní stabilizací, se přivádí kovový práškový wolfram současně s práškovým karbidem wolframu WC. Optimální zrnitost je u wolframu 0,02 až 0,125 mm a u karbidu wolframu WC 0,005 až 0,09 mm. Do plamene plazmového hořáku se přivádí nejméně jedním samostatným přívodem buď každá složka, tj. práškový wolfram a karbid wolframu WC, nebo jejich směs. Do plazmatu se přivádí tyto jednotlivé složky nebo jejich směs tlakovým plynným médiem. Přivádí se samostatně každá složka tímž nebo jiným médiem, případně kombinací několika vhodných plynných médií.

CZ 2005 - 276 A3

Ochranný povlak na bázi wolframu a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká plazmově nebo termicky naneseného ochranného povlaku na bázi wolframu, určeného zejména pro ochranu velkoplošných a tvarově komplikovaných povrchů kovových i nekovových materiálů, zvláště pak speciální žárovzdorné oceli nebo keramiky.

Vynález se týká též způsobu přípravy tohoto ochranného povlaku.

Dosavadní stav techniky

Mezi výhodné vlastnosti wolframu patří jeho vysoký bod tání $3387\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $3412\text{ }^{\circ}\text{C}$, vysoký bod varu $5660\text{ }^{\circ}\text{C}$, vysoká měrná hmotnost $19\,300\text{ kg/m}^3$, odolnost proti odprašování, dobrá tepelná vodivost $130\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a vysoká pevnost za vysokých teplot [1, 2]. Jeho tvrdost je $3 - 4,5\text{ GPa}$ a Youngův modul 407 GPa .

Wolfram vykazuje výraznou odolnost za vysokých teplot proti plynnému dusíku, neboť teprve od $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ vznikají nitridy. Vykazuje značnou odolnost za vysokých teplot proti vodíku, dobrou odolnost do $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ proti plynnému CO_2 . Na vzduchu se wolfram mezi $400 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ oxiduje za vzniku WO_3 , nad teplotou $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pak dochází k sublimaci WO_3 . Vzhledem k vysoké teplotě tání a vysoké afinitě wolframu ke kyslíku při teplotách nad $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ patří wolfram mezi velmi obtížně zpracovatelné kovy [3].

Další využití wolframových nebo wolfram-karbidových povlaků zahrnují aplikace v elektronickém průmyslu – emisní materiály, elektrické kontakty, pohlcovače tepla apod. [3].

Nevýhodou wolframu je jeho snadná oxidace na vzduchu při teplotách mezi $400-800\text{ }^{\circ}\text{C}$, což brání jeho širšímu využití pro plazmové nebo termické nanášení. Povlaky připravené těmito způsoby za atmosférického tlaku jsou pórovité, se značným obsahem nežádoucích oxidů a poměrně nízkou přilnavostí k oceli, takže zatím nedoznaly podstatnějšího průmyslového rozšíření.

V oboru plazmového nanášení je známo použití tzv. slinutých karbidů neboli cermetů na bázi karbidů wolframu a vazebních kovů, jako je především kobalt nebo nikl v různém poměru. Uvedené materiály se plazmově nanášejí na kovové podložky za účelem zvýšení odolnosti povlaků proti otěru. Hlavní složkou odolávající otěru je karbid wolframu WC [4].

Z patentové literatury je znám způsob omezující rozklad karbidu wolframu WC při plazmovém stříkání [5]. Uvedený postup má zachovat karbid wolframu WC v povlaku, nikoliv však preferovat vznik povlaku na bázi kovového wolframu.

Pro omezení oxidace kovů a slitin během plazmového nanášení a zvýšení přilnavosti povlaku k podložním ocelím byla vyvinuta metoda plazmového nanášení za sníženého tlaku (LPPS -Low Pressure Plasma Spraying, někdy také označovaná VPS - Vacuum Plasma

Spraying). Metoda vyžaduje použití vakuové komory, výkonného odsávání a vlastního plazmového zařízení. Rozměry komory, její vybavení, výkon plazmového hořáku a kvalita získaného povlaku pak ovlivňují použití tohoto způsobu plazmového nanášení. Problematický je zvláště nástřik větších součástí. Obvykle se uvádí, že použití vakuových komor zvyšuje cenu vytvářených povlaků třikrát až pětikrát [4].

Plazmové hořáky s vyšším stříkacím výkonem a vyšší entalpií plazmatu, např. s vodní stabilizací elektrického oblouku, jsou schopny za atmosférického tlaku vytvořit jen povlaky pórovité, s nežádoucím obsahem oxidů a nižší přilnavostí k oceli. Použití vakuových komor pro plazmové nanášení je v tomto případě ještě více problematické, vzhledem k nutnosti větších rozměrů komor a vyšší technické náročnosti celého zařízení. Množství oxidů je možné částečně omezit použitím inertních plynů pro dávkování kovů do plamene hořáků (používá se Ar, N₂, He), nebo použitím tzv. „shroudingu“. V případě depozice wolframu se provádí ofukování plamene plazmového hořáku pomocí vhodného plynu, který omezuje přístup vzdušného kyslíku k nanášenému wolframu. Inertní plyny při použití shroudingu prakticky neposunují chemickou rovnováhu a nezabraňují vzniku oxidů wolframu při dopadu na podložku. Použití plynů s obsahem uhlíku pro shrouding, jako propan-butan, acetylen nebo zemní plyn, řeší problém jen částečně. Navíc se výrazně zvyšuje riziko bezpečnosti práce. Zanedbatelný není ani vliv ceny používaných plynů na ekonomiku celého procesu a tím i na cenu vytvářeného povlaku.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody se odstraní nebo podstatně omezí u ochranného povlaku na bázi wolframu, plazmově nebo termicky nanášeného, podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že ochranný povlak je tvořen wolframem s případnou příměsí karbidu diwolframu W₂C, případně také karbidu wolframu WC.

Získá se tak velmi kvalitní ochranný povlak, odolný proti teplotám až do 3000 °C, určený zejména pro velkoplošné a tvarově komplikované nanášení na kovové i nekovové materiály, zvláště pak na speciální žárovzdorné oceli nebo keramiku.

Pro tvrdší typy ochranných povlaků na bázi wolframu je určen ochranný povlak s karbidem wolframu W₂C. Tento ochranný povlak je tvořen kovovým wolframem a karbidem diwolframu W₂C v množství do 20 hmotn. %.

Ochranný povlak může být také tvořen kovovým wolframem a směsí karbidů wolframu W₂C a WC v množství do 30 % hmotn. Změnou množství karbidu wolframu WC přiváděného do proudu plazmatu je možné ovlivňovat kvalitu nanášeného povlaku, zvláště pak jeho přilnavost a obsah nežádoucích oxidů wolframu v povlaku.

Takto vytvořené ochranné povlaky mají měrnou hmotnost 16 -18,4 g/cm³, tvrdost 8 -18 GPa a E-modul 230 – 370 GPa.

Ochranný povlak podle tohoto vynálezu se vytvoří způsobem přípravy podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že do plazmového hořáku, s výhodou hořáku s vodní stabilizací plazmatu, se přivádí práškový wolfram současně s karbidem wolframu WC, a to optimální odzkoušené granulometrie za účelem dosažení maximální účinnosti vytváření ochranné atmosféry z oxidu uhelnatého. Rozsah optimální zrnitosti je u kovového práškového wolframu 0,02 - 0,125 mm, u práškového karbidu wolframu WC 0,005 - 0,09 mm.

Do plamene plazmového hořáku se přivádí nejméně jedním samostatným přívodem buď každá složka, tj. práškový wolfram a karbid wolframu WC, nebo jejich směs. Rovnoměrnější tloušťky ochranného povlaku se dosáhne využitím více přívodů jednotlivých práškových složek do proudu plazmatu.

Do plamene plazmového hořáku se přivádí jednotlivé složky, tj. práškový wolfram, karbid wolframu WC nebo jejich směs, tlakovým plynným médiem, např. vzduchem, dusíkem, argonem, heliem, oxidem uhličitým, propan-butanem, zemním plynem nebo acetylenem.

Do plamene plazmového hořáku se přivádí buď samostatně každá složka stejným plynným médiem nebo každá složka jiným plynným médiem, nebo kombinací několika vhodných plynných médií. Volba média je závislá na konkrétním případě a přispívá ke snížení ztrát wolframu jeho oxidací.

Hlavní výhodou tohoto vynálezu je, že je poměrně snadným způsobem vyřešena problematika plazmového nanášení wolframu. Oxidaci wolframu při depozici na vzduchu lze omezit přidavkem karbidu wolframu WC. Karbid wolframu WC se používá ve vhodné koncentraci společně s kovovým wolframem. Při vhodné koncentraci W + WC v „plazmovém jetu“ odebírá karbid wolframu WC nežádoucí kyslík tak, že nedochází k oxidaci wolframu. Plazmovým nanášením tak vzniká povlak, složený převážně z kovového wolframu. Přidaný karbid wolframu WC se během plazmového nanášení přeměňuje postupně přes karbid diwolframu W_2C až na kovový wolfram, který se stává součástí povlaku. Takto vzniklý povlak má dobrou přilnavost zejména k oceli. Rozkladem karbidu wolframu WC na karbid diwolframu W_2C se uvolňuje uhlík, který v oxidační atmosféře přechází na oxid uhelnatý a oxid uhličitý, což přispívá k vytvoření ochranné atmosféry kolem roztavených wolframových částic při plazmové depozici.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Karbid wolframu WC o zrnitosti 30 - 60 mikrometrů byl dávkován v množství 20 kg/h pomocí stlačeného vzduchu do proudu vodou stabilizovaného plazmatu generovaného hořákem typu WSP a deponován na ocelový substrát - podložku. Vzdálenost dvou paralelních přívodů práškového karbidu wolframu WC od ústí trysky plazmatronu byla 30 mm. Vzdálenost ocelové podložky byla 300 mm. Byl získán povlak tloušťky 1,5 mm s tvrdostí 16,22 GPa a modulem pružnosti E 361 GPa. Podle rentgenostrukturní fázové analýzy byl výsledný ochranný povlak tvořen homogenní směsí cca 80 % hmotn. kovového wolframu a 20 % hmotn. karbidu diwolframu W_2C . Hustota povlaku po odstranění ocelové podložky byla 18,3 g/cm³.

Příklad 2

Karbid wolframu WC zrnitosti 2 – 5 mikrometrů byl smíchán s kovovým práškovým wolframem o zrnitosti 20 – 63 mikrometrů v hmotnostním poměru 1 : 5. Tato prášková směs byla pomocí stlačeného nosného plynu dusíku s přetlakem 150 kPa přiváděna dvěma paralelními přívody do proudu plazmatu generovaného ve vodou stabilizovaném plazmatronu typu PAL 160 ve vzdálenosti 35 mm od ústí trysky. Ocelové podložky byly umístěny ve vzdálenosti 400 mm nad hladinu kapalného dusíku v otevřené Dewarově nádobě. Na ocelových podložkách byly získány ochranné povlaky tloušťky 1 – 2 mm. Podle rentgenostrukturní fázové analýzy byly tvořeny homogenní směsí cca 92 % hmotn. kovového wolframu a 8 % hmotn. karbidu diwolframu W_2C . Mikrotvrdost získaných ochranných povlaků dosahovala hodnoty 16 GPa.

Příklad 3

Sferoidní zrna wolframu, získaná prostříkem práškového karbidu wolframu WC výchozí granulometrie 20 – 63 mikrometrů do kapalného dusíku, obsahovala 1-5 % hmotn. karbidu diwolframu W_2C v závislosti na jejich velikosti. Takto získaná zrna s průměrnou velikostí pod 20 μ m byla tvořena téměř čistým wolframem, neboť obsah zbytkové karbidové fáze byl na hranici meze detekce. Zrna velikosti 60 μ m obsahovala 5 hmotn.% karbidu diwolframu W_2C . Tento sferoidizovaný práškový produkt byl ve stejném zařízení použit k provedení plazmového nástřiku na skleněnou podložku. Vzniklý ochranný povlak obsahoval vedle kovového wolframu jen minimální množství karbidu diwolframu W_2C . Maximálně zjištěný obsah vázaného uhlíku v deponovaném povlaku byl 0,03 % hmotn., z čehož lze stechiometrickým výpočtem určit obsah karbidu diwolframu W_2C 0,95 %. Průměrná hodnota mikrotvrdosti takto připraveného povlaku činila 9,23 GPa.

Příklady vynálezu nejsou vyčerpávající. Jsou možná i jiná další provedení v rozsahu myšlenky tohoto vynálezu.

Průmyslová využitelnost

Ochranný povlak sestává z kovového wolframu nebo směsi wolframu a karbidu W_2C a je určen jako povlak na vysokolegovaných ocelích, měděných slitinách, keramice a dalších substrátech.

Nový ochranný povlak na bázi wolframu je využitelný například pro teplotně vysoce namáhané stěny fúzních reaktorů typu ITER, vyvíjených jako perspektivní zdroje energie. V současné době probíhají výzkumné programy koordinované organizací EURATOM, předpokládající použití uvedených povlaků ve značném rozsahu a na rozměrných součástech [6, 7]. Ochranný povlak na bázi wolframu obecně podstatným způsobem omezuje zátěž konstrukčních materiálů ve fúzním reaktoru. Zde jsou tyto materiály vystaveny vysokým tepelným tokům a dopadu nabitých i neutrálních částic.

Kromě toho může wolframový povlak podstatným způsobem zvyšovat odolnost ocelí, např. ve vodíkové atmosféře za vysokých teplot a zároveň snižovat propal uhlíku a legujících prvků v podložních ocelích při uvedených podmínkách.

Citovaná literatura

- [1] Davis, J. W. - Barabash, V. R. - Makhankov, A. - Ploechl, L. - Slattery, K. T.: Assessment of tungsten for use in the ITER plasma facing components; J. Nucl. Mat., Vol. 258-263, 1998, 308-312
- [2] G. Pintsuk, S.E. Brünings, J.-E. Döring, J. Linke, I. Smid, L. Xue: Development of W/Cu functionally graded materials; Fusion Engineering and Design 66- 68 (2003) 237- 240
- [3] Čech B., Vysokoteplotní materiály, SNTL Praha 1966l
- [4] O. Ambrož, Matějka :
- [5] William J. Lenling, Joseph A. Henfling, and Mark F. Smith: Method for Minimizing Decarburization and Other High Temperature Oxygen Reactions in a Plasma Sprayed Material, US 5217746, 1993
- [6] Hyun-Ki Kang, Suk Bong Kang: Effect of feedstock injection methods on oxidation behavior and microstructure of plasma sprayed W/Cu composites; Surface and Coatings Technology 182 (2004)124 –130
- [7] Mallener W.; Hohenauer W., and Stoever D.: Tungsten Coatings for Nuclear Fusion Devices; Proc. 9th Natl. Therm. Spray Conf.; Materials Park, Ohio, USA, (Berndt, C. C., ed.) ASM International; 1996: 1-6

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Ochranný povlak na bázi wolframu, plazmově nebo termicky nanášený, určený zejména pro velkoplošné a tvarově komplikované nanášení na kovové i nekovové materiály, zvláště pak pro speciální žárovzdorné oceli,

vyznačující se tím, že

je tvořen wolframem,

karbidem diwolframu W_2C ,

případně karbidem wolframu WC.

2. Ochranný povlak podle nároku 1,

vyznačující se tím, že

je tvořen kovovým wolframem a karbidem wolframu W_2C

v množství do 20 hmotn. %.

3. Ochranný povlak podle nároku 1,

vyznačující se tím, že

je tvořen kovovým wolframem a směsí karbidů wolframu W_2C a WC

v množství do 30 % hmotn.

4. Ochranný povlak podle některého z nároků 1, 2, 3,

vyznačující se tím, že

má měrnou hmotnost 16 -18,4 g/cm³,

tvrdost 8 -18 GPa a

E-modul 230 – 370 GPa.

5. Způsob přípravy ochranného povlaku na bázi wolframu, určeného na kovové i nekovové materiály, zvláště pak pro speciální žárovzdorné oceli, plazmově nebo termicky nanášeného, podle nároků 1 až 4,

vyznačující se tím, že

do plazmového hořáku, s výhodou hořáku s vodní stabilizací, se přivádí

kovový práškový wolfram současně s práškovým karbidem wolframu WC, a to

kovový práškový wolfram W o granulometrii 0,02 - 0,125 mm a

práškový karbid wolframu WC o granulometrii 0,005-0,09 mm.

6. Způsob přípravy podle nároku 5,

vyznačující se tím, že

do plamene plazmového hořáku se přivádí nejméně jedním samostatným přívodem každá složka, tj. práškový wolfram a práškový karbid wolframu WC, nebo jejich směs.

7. Způsob přípravy podle nároku 6,

vyznačující se tím, že

do plamene plazmového hořáku se přivádějí jednotlivé složky, tj. práškový wolfram a karbid wolframu WC, nebo jejich směs, tlakovým plynným médiem, např. vzduchem, dusíkem, argonem, heliem, oxidem uhličitým, propan-butanem, zemním plynem nebo acetylenem.

8. Způsob přípravy podle nároku 7,

vyznačující se tím, že

do plamene plazmového hořáku se přivádí buď samostatně každá složka, tj. práškový wolfram a karbid wolframu WC, stejným plynným médiem nebo každá tato složka jiným plynným médiem, nebo kombinací několika vhodných plynných medií.