РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 750 493**(13) **C2**

(51) МПК
C01B 32/949 (2017.01)
C22C 29/08 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 32/949 *(2020.08)*; ***C22C 29/08*** *(2020.08)*; ***C22C 2200/04*** *(2020.08)*

(21)(22) Заявка: **2019104873, 04.09.2017**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.09.2017

Дата регистрации:
28.06.2021

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
15.09.2016 DE 102016011096.1

(43) Дата публикации заявки: **15.10.2020** Бюл. № **29**

(45) Опубликовано: **28.06.2021** Бюл. № **19**

(85) Дата начала рассмотрения заявки PCT на национальной фазе: **15.04.2019**

(86) Заявка PCT:
EP 2017/072114 (04.09.2017)

(87) Публикация заявки PCT:
WO 2018/050474 (22.03.2018)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):
ЗОЙБЕРЛИХ, Тино (DE),
КАСПЕРС, Бернхард (DE),
ТАППЕ, Тициан (DE)

(73) Патентообладатель(и):
Х.Ц. ШТАРК ТАНГСТЕН ГМБХ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5372797 A, 13.12.1994. US 2012/0210822 A1, 23.08.2012. ПОНОМАРЧУК Ю.В., Наноструктурированные взаимные системы переходных металлов: исследование фазового состава, состава фаз и структурных характеристик методами рентгенографии, Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук, Кемерово, ФГБОУ ВПО "Кемеровский государственный**
(см. прод.)

(54) НОВЫЙ ПОРОШОК КАРБИДА ВОЛЬФРАМА И ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической и лёгкой промышленности, металлургии, военной технике и медицине при изготовлении твердых сплавов, керметов, режущих инструментов, таких как сверла, фрезы, поворотные режущие пластинки или строгальные ножи, высоконагружаемых деталей, таких как сверлильные головки, нейтронных отражателей, бронебойных снарядов, шариков для шариковых ручек, шипов противоскольжения для шин или обуви, хирургических инструментов. Сначала паравольфрамат аммония прокаливают с последующей деагломерацией. Полученный WO_3 смешивают с сажей, водой и органическим связующим. Затем проводят экструдирование в экструдаты с длиной меньшей или равной 10 мм, которые сушат. После этого получают прекурсор карбида вольфрама термообработкой экструдата во вращающейся трубчатой или конвейерной печи при 900-1200°C в присутствии минимального количества аргона. Прекурсор термообрабатывают в толкательной печи при 1300-2000°C в атмосфере водорода. Карбид вольфрама, полученный вышеуказанной прямой

RU 2750493 C2

RU 2750493 C2

карбидизацией, деагломерируют и гомогенизируют. Порошок карбида вольфрама имеет удельную поверхность по БЭТ 1,8-2,0 $м^2/г$, размер *c* кристаллита в отдельных зернах 75-100 нм, средний размер зерна d 186-217 нм, среднее максимальное число n кристаллитов на зерно 1,8-2,7. Указанные характеристики обеспечивают более лёгкую переработку порошка карбида вольфрама, увеличение гомогенности и прочности сплавов на его основе. 2 н. и 3 з.п. ф-лы, 7 ил., 2 табл.

(56) (продолжение):
университет", 2015, с.с. 11, 20, 21, 25, 32, 35, 36-38, 47. САФРОНОВ А.П., АДАМОВА Л.В., Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности наноразмерных материалов с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TRISTAR 3020, Руководство к лабораторной работе, Екатеринбург, ГОУ ВПО "Уральский государственный университет им. А.М.Горького", 2008, с. 11. ЛИДИН Р.А. и др., Химические свойства неорганических материалов, Москва, Химия, 2000, с. 394. US 5567662 A, 22.10.1996. US 5071473 A, 10.12.1991. US 5166103 A, 24.11.1992. US 4948573 A, 14.08.1990. JP 2005335997 A, 08.12.2005.

RU 2750493 C2

RU 2750493 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 750 493**(13) **C2**

(51) Int. Cl.
C01B 32/949 (2017.01)
C22C 29/08 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C01B 32/949 (2020.08); C22C 29/08 (2020.08); C22C 2200/04 (2020.08)

(21)(22) Application: **2019104873, 04.09.2017**

(24) Effective date for property rights:
04.09.2017

Registration date:
28.06.2021

Priority:
(30) Convention priority:
15.09.2016 DE 102016011096.1

(43) Application published: **15.10.2020** Bull. № **29**

(45) Date of publication: **28.06.2021** Bull. № **19**

(85) Commencement of national phase: **15.04.2019**

(86) PCT application:
EP 2017/072114 (04.09.2017)

(87) PCT publication:
WO 2018/050474 (22.03.2018)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):
SAEUBERLICH, Tino (DE),
CASPERS, Bernhard (DE),
TAPPE, Tizian (DE)

(73) Proprietor(s):
H.C. STARCK TUNGSTEN GMBH (DE)

RU 2750493 C2

(54) NEW TUNGSTEN CARBIDE POWDER AND ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in chemical and light industry, metallurgy, military equipment and medicine in the manufacture of hard alloys, cermets, cutting tools such as drills, milling cutters, rotary cutting plates or planing knives, high-load parts such as drill heads, neutron reflectors, armor-piercing projectiles, balls for ballpoint pens, anti-skid spikes for tires or shoes, surgical instruments. First, ammonium paratungstate is calcined, followed by deagglomeration. The resulting WO_3 is mixed with soot, water, and an organic binder. Then the extrusion is carried out into extrudates with a length of less than or equal to 10 mm, which are dried. After that, the tungsten carbide precursor is obtained by heat treatment of the extrudate in a rotating tube or conveyor furnace at 900-1200°C in the presence of minimum amount of argon. The precursor is heat-treated in a pusher furnace at 1300-2000°C in a hydrogen atmosphere. The tungsten carbide obtained by the above-mentioned direct carbidization is deagglomerated and homogenized. Tungsten carbide powder has a specific surface area according to BET of 1.8-2.0 m^2/g, the crystallite size *c* in individual grains is 75-100 nm, the average grain size d is 186-217 nm, the average maximum number n of crystallites per grain is 1.8-2.7.

EFFECT: these characteristics provide easier processing of tungsten carbide powder, increase in the

RU 2750493 C2

homogeneity and strength of alloys based on it. 5 cl, 7 dwg, 2 tbl

RU 2750493 C2

RU 2750493 C2

Все цитируемые в настоящей заявке документы в полном объеме включены в настоящее раскрытие посредством ссылки (= incorporated by reference in their entirety). Однако это включение распространяется только в той степени, в какой включенный материал не противоречит определениям, указаниям или раскрытиям настоящей заявки. В случае конфликта приоритет имеет содержание настоящей заявки.

Настоящее изобретение относится к новому порошку карбида вольфрама, у которого частички карбида вольфрама имеют особые свойства, способу его изготовления, а также его применению.

Уровень техники

Карбид вольфрама отличается особой твердостью, которая почти столь же высока, как и у алмаза. Соответственно, карбид вольфрама имеет значение для многих технических применений, в частности тогда, когда желательна высокая твердость материала, например, у сверлильных головок и тому подобного. Карбид вольфрама представляет собой промежуточную кристаллическую фазу из элементов вольфрам и углерод, которая образуется посредством науглероживания внедряемыми между узлами кристаллической решетки вольфрама атомами углерода. Реакция протекает через W_2C до WC, в упрощенном представлении, исходя из оксида вольфрама: $WO_3 + C \rightarrow WC$. Карбид вольфрама возникает также при восстановлении оксидов вольфрама углеродом, из-за чего при изготовлении часто также применяется водород в качестве восстановителя.

В уровне техники описываются многочисленные различные способы изготовления порошков карбида вольфрама и сами многочисленные специфические порошки карбида вольфрама.

Однако постоянно сталкиваются с тем, что известные порошки карбида вольфрама проблематичны при обработке, например, когда нужно реализовать новые применения.

Кроме того, известные способы изготовления часто не оптимальны, и многие из известных способов не подходят для промышленной реализации.

Задача

Поэтому задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы предложить порошки карбида вольфрама, которые отличаются от аналогов из уровня техники, могут легче перерабатываться и позволяют получать продукты (изделия), в частности твердосплавные структуры, с лучшими свойствами.

Также задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы предложить способ, которым могут изготавливаться порошки карбида вольфрама, имеющие улучшенные по сравнению с порошками уровня техники свойства. Причем этот способ должен обладать возможностью промышленного применения.

Не в последнюю очередь должны были быть найдены применения для новых порошков карбида вольфрама и изготовленных новым способом порошков карбида вольфрама.

Решение

Один аспект задачи решается с помощью порошка карбида вольфрама с удельной поверхностью по БЭТ (методу Брунауэра, Эммета и Теллера) от 1,7 до 2,3 $м^2/г$, размером кристаллита в отдельных зернах карбида вольфрама от 75 до 100 нм и средним максимальным числом кристаллитов на зерно карбида вольфрама 2,7 или меньше.

Другой аспект задачи решается с помощью процесса прямой карбидизации, при котором получают порошок карбида вольфрама, исходя из паравольфрамата аммония и сажи, путем термической обработки частиц WO_3/сажи в два этапа и последующей

обработки.

Особенно хорошо разные аспекты задачи решаются с помощью описанных ниже вариантов осуществления, а также с помощью вариантов осуществления, представленных в пунктах формулы изобретения.

Определения терминов

В рамках настоящего изобретения все количественные данные, если не указано иное, должны пониматься как данные по массе.

В рамках настоящего изобретения все этапы способа, если не указано иное, выполняют при нормальном давлении/атмосферном давлении, т.е. при 1013 мбар.

В рамках настоящего изобретения формулировка «и/или» включает в себя как любой произвольный, так и все сочетания элементов, названных в соответствующем перечне.

В рамках настоящего изобретения данные температуры, если не указано иное, приведены в градусах Цельсия (°C).

В рамках настоящего изобретения под «частицей/зерном» понимаются образования, ограниченные поверхностью между газовой фазой и твердой фазой. Они могут комковаться с получением несвязанных агломератов, которые связываются только адгезией и при диспергировании могут разделяться на первичные частицы. Частицы/зерна могут состоять из одного или более «кристаллитов», которые ограничены границами кристаллита и границами зерна. Граница кристаллита отделяет области различной кристаллографической ориентации от похожих в остальном кристаллических структур. Связность кристаллитов в пределах частицы гораздо сильнее, чем связность частиц в пределах агломерата. То есть они не могут разделяться диспергированием. Эти зависимости в качестве примера наглядно поясняются графически на прилагаемой фиг.7.

Подробное описание

Объектом настоящего изобретения является порошок карбида вольфрама с

- удельной поверхностью по БЭТ, определенной по ASTM D 3663, от 1,7 до 2,3 $м^2$/г,
- размером с кристаллита в отдельных зернах карбида вольфрама от 75 до 100 нм, определенным рентгенографически посредством РФА/рентгеновской дифракции, анализа одного пика, метода Шеррера и оценки пиков с преобразованием Фурье с помощью сертифицированного NIST (National Institute of Standards and Technology - Национальным Институтом стандартов и технологий) образца размера кристаллита как эталона;
- средним размером d зерна, рассчитанным посредством формулы d=0,38/БЭТ·1000 по удельной поверхности по БЭТ, от 162 нм до 230 нм,
- средним максимальным числом n кристаллитов на зерно карбида вольфрама, рассчитанным как n=d/c, 2,7 или меньше.

В одном из вариантов настоящего изобретения порошок карбида вольфрама имеет удельную поверхность по БЭТ от 1,8 до 2,0 $м^2$/г.

В одном из вариантов настоящего изобретения порошок карбида вольфрама имеет размеры кристаллита в отдельных зернах карбида вольфрама от 75 до 95 нм.

В одном из вариантов настоящего изобретения порошок карбида вольфрама имеет среднее максимальное число кристаллитов на зерно карбида вольфрама от 1,8 до 2,7.

В одном из вариантов настоящего изобретения порошок карбида вольфрама имеет средний размер зерна от 162 нм до 230 нм.

В одном из вариантов настоящего изобретения порошок карбида вольфрама изготавливается в процессе прямой карбидизации.

Также объектом настоящего изобретения является соответственно такой порошок

карбида вольфрама, как описанный выше, изготавливаемый в следующем процессе прямой карбидизации, включающем в себя следующие этапы в указанной последовательности или состоящем из них:

a) обеспечение паравольфрамата аммония и прокаливание до WO_3 с последующим деагломерированием и, необязательно, классификацией;

b) смешивание и замес полученного на этапе a) WO_3 с сажей, водой и органическим связующим;

c) экструдирование полученного на этапе b) продукта в экструдаты с длиной, меньшей или равной 10 мм, и последующая сушка;

d) термическое превращение гранулята WO_3/сажи в реакционной печи, предпочтительно вращающейся трубчатой печи или конвейерной печи, при 900-1200°C в присутствии минимального количества аргона в прекурсор карбида вольфрама;

d1) необязательно, оставление материала охлаждаться до комнатной температуры;

e) термическая обработка прекурсора в толкательной печи при температурах от 1300 до 2000°C в атмосфере водорода;

f) деагломерация и, необязательно, классификация карбида вольфрама и гомогенизация.

Эти порошки карбида вольфрама в рамках настоящей заявки синонимично называются также порошками карбида вольфрама по изобретению или порошками по изобретению.

Далее, объектом настоящего изобретения является процесс прямой карбидизации для изготовления порошка карбида вольфрама, включающий в себя следующие этапы или состоящий из них:

a) обеспечение паравольфрамата аммония и прокаливание до WO_3 с последующими деагломерацией и классификацией;

b) смешивание и замес полученного на этапе a) WO_3 с сажей, водой и органическим связующим;

c) экструдирование полученного на этапе b) продукта в экструдаты с длиной, меньшей или равной 10 мм, и последующая сушка;

d) термическое превращение гранулята WO_3/сажи в реакционной печи, предпочтительно вращающейся трубчатой печи или конвейерной печи, при 900-1200°C в присутствии минимального количества аргона в прекурсор карбида вольфрама;

e) термическая обработка прекурсора в толкательной печи при температурах от 1300 до 2000°C в атмосфере водорода;

f) деагломерация и классификация карбида вольфрама и гомогенизация.

Этот процесс прямой карбидизации в рамках настоящей заявки синонимично называется также процессом прямой карбидизации по изобретению, процессом карбидизации по изобретению или способом по изобретению. Этапы и условия процесса те же, что и выше для порошка карбида вольфрама по изобретению, изготавливаемого в процессе прямой карбидизации.

Не в последнюю очередь объектом настоящего изобретения является также применение вышеописанного порошка карбида вольфрама по изобретению или порошка карбида вольфрама, который был изготовлен описанным выше способом по изобретению.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения применение выбрано из группы, состоящей из применения для

- изготовления твердых сплавов, необязательно в сочетании с металлическими

связками Fe, Co, Ni, предпочтительно

a) твердых сплавов на основе WC/Co;

b) твердых сплавов на основе WC/Co с применением ингибиторов роста зерна (VC, Cr_3C_2, TaC, TiC);

c) керметов и твердых сплавов группы P в сочетании с другими карбидами элементов Ti, Ta, Zr, Hf, Mo, Nb, W, Cr, Fe;

d) твердых сплавов на основе твердых нитридов;

e) особомелкозернистых твердых сплавов с твердостью по Виккерсу HV30 = больше 1600;

f) твердых сплавов без связки (доля связки в ТС меньше 2%);

- инструментов для обработки резанием, таких как, например, сверла, фрезы, поворотные режущие пластинки или строгальные ножи;
- высоконагружаемых деталей, например, для сверлильных головок;
- производства часов;
- использования в качестве нейтронного отражателя;
- бронебойных снарядов;
- шариков для шариковых ручек;
- шипов противоскольжения для шин или обуви;
- хирургических инструментов.

Порошки карбида вольфрама по изобретению в одном из вариантов характеризуются уникальным размером кристаллита по сравнению с размером зерна, характеризуются уникальным числом кристаллитов в расчете на одно зерно от 1,8 до 2,7 и размером зерна, характеризуются поверхностью по БЭТ в пределах 1,7-2,3 $м^2/г$.

На этапе a) в некоторых вариантах осуществления, которые могут быть также предпочтительными, соблюдаются следующие параметры, при этом соответствующие параметры могут комбинироваться друг с другом, независимо друг от друга:

- прокаливание выполняют при температурах от 300°C до 1000°C. Установленное давление может выбираться в широких пределах, могут предпочтительно устанавливаться давления от -50 мбар до +50 мбар (относительно атмосферного давления). Особенно предпочтительным является давление окружающей среды, т.е. атмосферное давление, подвергающееся влиянию только атмосферы печи;
- одним из вариантов являются оксиды вольфрама, которые полностью окислены и имеют отношение W к O большее, чем 1 (W) к 2,9 (O) (на основе химической формулы WO_3);
- деагломерация осуществляется посредством измельчительных агрегатов, таких как предпочтительно дробилки, вибрационные мельницы, струйные мельницы, шаровые мельницы, валковые мельницы, прутковые мельницы, молотковые мельницы, ударно-отражательные мельницы, барабанные мельницы, стержневые мельницы, центробежные стержневые мельницы или планетарные мельницы;
- необязательно осуществляется классификация (сортировка по крупности) до целевого гранулометрического состава со значением d_{98}, меньшим или равным 30 мкм, определенным путем определения размеров частиц посредством лазерной дифракции по стандарту ISO 13320 (2009) (анализатор размеров частиц по дифракции лазерного излучения).

На этапе b) в некоторых вариантах осуществления, которые могут быть также предпочтительными, соблюдаются следующие параметры, при этом соответствующие параметры могут комбинироваться друг с другом, независимо друг от друга:

- смешивание и замес осуществляется при температуре от 50°C до 20°C;

- продолжительность смешивания и замеса составляет от 3 до 20 минут (при непрерывном процессе) и от 1 до 5 часов (при прерывистом/периодическом процессе);

- предпочтительны

1.) месилки/экструдеры, предпочтительно горизонтальные месилки, вертикальные месилки, непрерывные месилки, например, типа поршневой месилки, валковой месилки, двойной Z-образной месилки, спиральной месилки);

или

2.) интенсивные мешалки, предпочтительно мешалки EIRICH;

- органическое связующее служит для связывания WO_3 с сажей и для гарантирования прочности гранулята. Надлежащие связующие состоят из элементов углерод, водород и кислород и имеют группу OH- или COOH-, чем придается смешиваемость с водой. Предпочтительными примерами являются поливиниловый спирт (ПВС) или полиакриловая кислота (ПАК).

На этапе c) в некоторых вариантах осуществления, которые могут быть также предпочтительными, соблюдаются следующие параметры, при этом соответствующие параметры могут комбинироваться друг с другом, независимо друг от друга, при этом получаются стабильные грануляты:

- экструзия осуществляется таким образом, что смесь из WO_3/сажи продавливается через решетку и при этом доводится до определенной длины, меньшей/равной 10 мм, предпочтительно путем срезания посредством вращающегося режущего ножа;

- температура сушки составляет от 80°C до 200°C, время сушки от 1 часа до 24 часов.

На этапе d) в некоторых вариантах осуществления, которые могут быть также предпочтительными, соблюдаются следующие параметры, при этом соответствующие параметры могут комбинироваться друг с другом, независимо друг от друга:

- реакционная печь представляет собой вращающуюся трубчатую печь или конвейерную печь (туннельную печь);

- давление составляет 2-50 мбар избыточного атмосферного давления;

- температура поддерживается в течение 30-600 минут;

- применяемое количество аргона составляет от 0,01 до 20 объемных процентов атмосферы печи;

- предпочитается равномерный, однородный нагрев материала.

На необязательном этапе d1) в некоторых вариантах осуществления, которые могут быть также предпочтительными, соблюдаются следующие параметры, при этом соответствующие параметры могут комбинироваться друг с другом, независимо друг от друга:

- материал охлаждается до комнатной температуры;

- устанавливается атмосферное разделение 1-й и 2-й стадий процесса.

На этапе e) в некоторых вариантах осуществления, которые могут быть также предпочтительными, соблюдаются следующие параметры:

- давление составляет 2-50 мбар избыточного атмосферного давления. Применяемое количество водорода составляет предпочтительно от 60 до 100 объемных процентов атмосферы печи;

- температура поддерживается в течение 30-600 минут.

На этапе f) в некоторых вариантах осуществления, которые могут быть также предпочтительными, соблюдаются следующие параметры, при этом соответствующие параметры могут комбинироваться друг с другом, независимо друг от друга:

- деагломерация осуществляется посредством измельчительных агрегатов,

предпочтительно дробилок, вибрационных мельниц, струйных мельниц, шаровых мельниц, валковых мельниц, прутковых мельниц, молотковых мельниц, ударно-отражательных мельниц, барабанных мельниц, стержневых мельниц, центробежных стержневых мельниц или планетарных мельниц;

- классификация осуществляется предпочтительно посредством классификаторов (просеивателей) до целевого гранулометрического состава со значением d_{98}, меньшим или равным 5 мкм, определенным путем определения размеров частиц посредством лазерной дифракции по стандарту ISO 13320 (2009) (анализатор размеров частиц по дифракции лазерного излучения). При этом значение классификации указывает максимальный размер агломератов и служит функции «защитного просеивания»;

- гомогенизация осуществляется в течение времени смешивания от 10 минут до 240 минут в надлежащей мешалке, предпочтительно мешалке свободного падения, мешалке принудительного действия, Y-образном смесителе, мешалке со смесителем или лопастной мешалке.

В отличие от известного из JPH03208811 способа прямой карбидизации, в способе по изобретению применяются грануляты WO_3/сажа с особыми свойствами (экструдаты длиной, меньшей или равной 10 мм). Кроме того, согласно изобретению в реакции карбидного превращения при первом термическом превращении не должна применяться азотная атмосфера. К тому же, при втором термическом превращении согласно изобретению применяется толкательная печь, а не вращающаяся трубчатая печь.

Неожиданно было обнаружено, что способом по изобретению за счет процесса прямой карбидизации порошки могут быть получены настолько контролируемым образом, что их удельные поверхности попадают в пределы получаемых традиционным образом особомелкозернистых порошков карбида вольфрама с примерно 2 $м^2$/г.

Далее, никаким из известных способов не могло достигаться такое отношение размера кристаллита к БЭТ, как с помощью настоящего изобретения. Это явствует, например, также из фигуры 6.

Преимущество настоящего изобретения заключается в том, что был разработан способ изготовления порошка карбида вольфрама с

- размером кристаллита 75-100 нм при
- поверхности по БЭТ 1,7-2,3 $м^2$/г и при
- числе кристаллитов максимум 2,7,

с помощью процесса прямой карбидизации, который (a) пригоден для промышленного производства и (b) удовлетворяет запросам и потребностям хозяйственных, экономических и экологических граничных условий.

Далее, посредством этого изобретения (c) удалось предоставить порошки с уникальными свойствами порошка, приводящие к предпочтительным для применения свойствам; например, к увеличению гомогенности в структурах твердых сплавов и к увеличению прочности, а также повышению вязкости разрушения.

Известно, что увеличение гомогенности в структуре (твердого сплава) приводит к возрастанию прочности и к повышению вязкости разрушения - поэтому порошки по настоящему изобретению превосходно подходят для изготовления твердосплавных структур.

Одним вариантом настоящего изобретения является процесс прямой карбидизации, который состоит из следующих этапов в указанной последовательности:

a) обеспечение паравольфрамата аммония и прокаливание при температуре от 300°C до 1000°C и давлении окружающей среды до WO_3 с последующей деагломерацией в

измельчительном агрегате, выбранном из группы, состоящей из дробилок, вибрационных мельниц, струйных мельниц, шаровых мельниц, валковых мельниц, прутковых мельниц, молотковых мельниц, ударно-отражательных мельниц, барабанных мельниц, стержневых мельниц, центробежных стержневых мельниц или планетарных мельниц, и классификацией до целевого гранулометрического состава со значением d_{98}, меньшим или равным 30 мкм, определенным путем определения размеров частиц посредством лазерной дифракции по стандарту ISO 13320 (2009) (анализатор размеров частиц по дифракции лазерного излучения);

b) смешивание и замес полученного на этапе a) WO_3 с сажей, водой и органическим связующим от 3 до 20 минут (при непрерывном процессе) и от 1 до 5 часов (при прерывистом/периодическом процессе) и при температуре от 50°C до 120°C;

c) экструдирование полученного на этапе b) продукта в экструдаты с длиной, меньшей или равной 10 мм, и последующая сушка при температуре от 80°C до 200°C в течение от 1 часа до 24 часов;

d) термическое превращение гранулята WO_3/сажи во вращающейся трубчатой печи или конвейерной печи при температуре от 900°C до 1200°C, при избыточном атмосферном давлении от 2 мбар до 50 мбар в присутствии от 0,01 до 20 объемных процентов аргона, в расчете на атмосферу печи, в течении от 30 минут до 600 минут, в прекурсор карбида вольфрама;

d1) оставление материала охлаждаться до комнатной температуры;

e) термическая обработка прекурсора в толкательной печи при температурах от 1300 до 2000°C в атмосфере водорода при избыточном атмосферном давлении от 2 мбар до 50 мбар в течении от 30 минут до 600 минут;

f) деагломерация карбида вольфрама в измельчительном агрегате, выбранном из группы, состоящей из дробилок, вибрационных мельниц, струйных мельниц, шаровых мельницах, валковых мельниц, прутковых мельниц, молотковых мельниц, ударно-отражательных мельниц, барабанных мельниц, стержневых мельниц, центробежных стержневых мельниц или планетарных мельниц; классификация до целевого гранулометрического состава со значением d_{98}, меньшим или равным 5 мкм, определенным путем определения размеров частиц посредством лазерной дифракции по стандарту ISO 13320 (2009) (анализатор размеров частиц по дифракции лазерного излучения); и гомогенизация с временем перемешивания от 10 минут до 240 минут в мешалке, выбранной из группы, состоящей из мешалки свободного падения, мешалки принудительного действия, Y-образного смесителя, мешалки со смесителем или лопастной мешалки.

Другим вариантом настоящего изобретения является порошок карбида вольфрама, изготовленный в этом процессе прямой карбидизации.

При этом разные варианты осуществления и варианты настоящего изобретения, например, но не исключительно варианты осуществления и варианты по разным зависимым пунктам формулы изобретения, могут быть произвольным образом скомбинированы друг с другом.

Теперь изобретение поясняется со ссылкой на следующие неограничивающие примеры и фигуры.

Описание фигур

На фигуре 1 показана зависимость размера кристаллита и поверхности по БЭТ порошков карбида вольфрама уровня техники (черные треугольники) и настоящего изобретения (представлено серой областью). Видно, что порошки настоящего

изобретения образуют более крупные кристаллиты, чем порошки уровня техники.

На фигуре 2 показана зависимость числа кристаллитов и поверхности по БЭТ порошков карбида вольфрама уровня техники (черные треугольники) и настоящего изобретения (представлено серой областью). Видно, что порошки настоящего изобретения образуют меньше кристаллитов, чем порошки уровня техники.

На фигуре 3 показаны FESEM-снимки (от англ. Field Emission Scanning Electron Microscopy - автоэмиссионная сканирующая электронная микроскопия) порошков карбида вольфрама настоящего изобретения (согласно примеру 1, см. внизу) в разных увеличениях.

На фигуре 4 показано сравнение твердосплавной структуры, изготовленной с порошком по изобретению (согласно примеру 1, см. внизу), с левой стороны, и твердосплавной структуры, изготовленной с порошком карбида вольфрама по уровню техники (WC DS 50 фирмы H.C. Starck), с правой стороны. Отчетливо видно, что изготовленные с порошком по изобретению твердосплавные структуры являются более гомогенными.

На фигуре 5 показана блок-схема соответствующего изобретению варианта осуществления способа по изобретению.

На фигуре 6 показана зависимость размера кристаллита и найденного по БЭТ размера зерна порошков карбида вольфрама настоящего изобретения (представлено помеченными числами измерительными точками 1-5) и уровня техники (представлено прочими измерительными точками; причем эти точки являются продуктами фирмы H.C. Starck, прочие - продуктами других производителей).

Далее, видно, что порошки настоящего изобретения (используемый снимок Cu-шлифа слева вверху, относящийся к измерительной точке 5) привели к продуктам, которые имеют более высокую кристалличность, меньше кристаллитов на частицу, меньше дефектов частиц и более гомогенную структуру, чем порошки уровня техники (используемый снимок Cu-шлифа справа внизу, относящийся к обведенной в кружок измерительной точке с координатами прибл. 55/210).

Фигура 7 иллюстрирует соотношения между кристаллитом, частицей/зерном и агломератом.

Примеры

Способ изготовления № 1 «периодический» (примеры 2 и 3)

Паравольфрамат аммония (ПВА) прокаливали при температурах 300°C-1000°C и атмосферном давлении до WO_3 и затем деагломерировали при комнатной температуре посредством центробежной стержневой мельницы и классифицировали до целевого значения d_{98} гранулометрического состава меньше 30 мкм (путем определения размеров частиц лазерной дифракцией по стандарту ISO 13320 (2009)).

Затем деагломерированный оксид вольфрама смешивали с сажей, водой и органическим связующим (поливиниловый спирт, ПВС) и месили в течение 120 минут при 80°C с помощью двойной Z-образной месилки и после этого экструдировали посредством решетки и вращающегося режущего ножа в экструдаты и нарезали на длину меньше 10 мм. Далее эти экструдаты сушили в течение 24 часов при 110°C. Затем экструдаты перемещали для получения первой термической стадии в реакционную печь (печь периодического действия для графитовых лодочек, низкая высота «постели», монослой экструдатов) и там гомогенно нагревали. Там происходило превращение в соответствии с (упрощенным) уравнением реакции: $WO_3 + C \rightarrow WC$. При этом также возникали газы CO и CO_2. Температуры составляли от 900°C до 1200°C (при этом до

800°C нагревали с максимальной мощностью нагрева, а после этого со скоростью нагрева 10K/мин до 1200°C), давление составляло около 5 мбар, и атмосфера печи содержала 12 объемных процентов аргона. Затем продукт переводили в толкательную печь (толкательную печь для лодочек). Для регулировки стабильности спекания на этой второй термической стадии добавляли 90 объемных процентов водорода и выдерживали в течение 350 минут при давлении от 3 мбар до 5 мбар при температурах от 1300 до 2000°C. После этого следовала деагломерация посредством центробежной стержневой мельницы до целевого гранулометрического состава со значением d_{98}, меньшим или равным 5 мкм (размеры частиц определялись посредством лазерной дифракции по стандарту ISO 13320 (2009)). Классификация не осуществлялось. Наконец, следовала гомогенизация порошка WC в течение 30 минут в мешалке свободного падения типа мешалки с двойным конусом.

Способ изготовления № 2 «непрерывный» (примеры 1, 4 и 5)

Паравольфрамат аммония (ПВА) прокаливали при температурах 300°C-1000°C и атмосферном давлении до WO_3 и затем деагломерировали при комнатной температуре посредством струйной мельницы и классифицировали до целевого значения d_{98} гранулометрического состава меньше 30 мкм (путем определения размеров частиц лазерной дифракцией по стандарту ISO 13320 (2009)). Затем деагломерированный оксид вольфрама смешивали с сажей, водой и органическим связующим (полиакриловая кислота, ПАК) и месили в течение 120 минут при 80°C в двойной Z-образной месилке и после этого экструдировали посредством решетки и вращающегося режущего ножа в экструдаты и нарезали на длину меньше 10 мм. Далее эти экструдаты сушили в течение 24 часов при 110°C. Затем экструдаты перемещали для получения первой термической стадии в реакционную печь (вращающаяся трубчатая печь) и там гомогенно нагревали. Там происходило превращение в соответствии с (упрощенным) уравнением реакции: $WO_3 + C \rightarrow WC$. При этом также возникали газы CO и CO_2. Температуры составляли от 900°C до 1200°C, а давление около 5 мбар, и атмосфера печи содержала 8 объемных процентов аргона. Затем продукт переводили в толкательную печь (толкательную печь для лодочек). Для регулировки стабильности спекания на этой второй термической стадии добавляли 90 объемных процентов водорода и выдерживали в течение 350 минут при давлении от 3 мбар до 5 мбар при температурах от 1300 до 2000°C. После этого следовали деагломерация и классификация посредством струйной мельницы с встроенным ситом до целевого гранулометрического состава со значением d_{98}, меньшим или равным 5 мкм (размеры частиц определялись посредством лазерной дифракции по стандарту ISO 13320 (2009)) и, наконец, гомогенизация порошка WC в течение 30 минут в мешалке свободного падения типа мешалки с двойным конусом.

Этапы способов изготовления № 1 (периодического) и № 2 (непрерывного) могут, в принципе, произвольно комбинироваться и взаимозаменяться, если соблюдается последовательность, которая наглядно поясняется на фигуре 5, для получения сравнимых свойств материала порошка карбида вольфрама по изобретению.

Этими двумя способами были изготовлены пять разных партий порошка карбида вольфрама (примеры 1-5), свойства и характеристики которых объединены в следующей таблице 1:

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Единица измерения
Углерод, всего	6,18	6,14	6,14	6,16	6,12	%
Углерод, свободный	0,05	0,03	0,02	0,05	0,02	%

Углерод, связанный	6,13	6,11	6,12	6,11	6,10	%
Кислород	0,15	0,14	0,12	0,16	0,15	%
Помол в лабораторном FSSS*	0,62	0,59	0,59	0,60	0,63	мкм
БЭТ	1,84	1,94	1,96	1,91	1,80	$м^2/г$
Рассчитанный по БЭТ размер зерна	207	196	194	199	211	нм
d10	0,41	0,34	0,34	0,32	0,35	мкм
d50	0,79	0,62	0,61	0,61	0,65	мкм
d90	1,42	1,12	1,10	1,14	1,13	мкм
d95	1,67	1,28	1,27	1,32	1,28	мкм
Размер кристаллита	94,5	75,7	81,5	78,0	82,2	нм
Число кристаллитов	2,19	2,59	2,38	2,55	2,57	

*определено посредством Fisher Sub-Sieve Sizer

Таблица 1

Непосредственное сравнение полученного в соответствии с приведенной выше процедурой изготовления порошка карбида вольфрама (пример 1) с полученным по традиционному способу порошком (WC DS 50 фирмы H.C. Starck; исходя из порошка металлического вольфрама и сажи) находится в следующей таблице 2:

	Пример 1	WC DS 50	Единица измерения
Углерод, всего	6,18	6,10	%
Углерод, свободный	0,05	0,03	%
Углерод, связанный	6,13	6,07	%
Кислород	0,15	0,29	%
БЭТ	1,84	2,13	$м^2/г$
Рассчитанный по БЭТ размер зерна	207	178	нм
d10	0,41	0,32	мкм
d50	0,79	0,62	мкм
d90	1,42	1,16	мкм
d95	1,67	1,35	мкм
Насыпная плотность	26	35	$г/дюйм^3$
Размер кристаллита	94,5	39,0	нм
Число кристаллитов	2,19	4,57	
Свойства твердого сплава Состав: WC 86,8%, Co 12%, 0,4% VC, 0,8% Cr_3C_2 Измельчение в аттриторе, спекание: 60 мин/1460°C/вакуум			
Плотность	14,14	14,15	$г/см^3$
Твердость	1661	1680	HV30
Роквелл	92,2	92,3	
Коэрцитивная сила	298	316	Э
Магнитное насыщение	192	185	$Гс·см^3/г$
Относительное магнитное насыщение	79	76	%
Рост зерен	0-1=2-3мкм	0-1=2-3мкм	

Таблица 2

Размеры кристаллитов WC измеряли посредством РФА (рентгеновская дифракция, анализ одного пика) для всех исследованных образцов (метод Шеррера, оценка пиков с преобразованием Фурье). В качестве эталона использовали сертифицированный NIST образец размера кристаллита (гексаборид лантана LaB_6).

Все исследованные образцы замеряли на одном и том же приборе, чтобы исключить уширения пиков, обусловленные неточностями измерительной системы и отклонениями измерений.

Рентгенофазовый анализ (РФА) является общеизвестным методом измерения размера кристаллита. Он надежно дает средний размер кристаллита, исходя из ширины и высоты

характеристических пиков.

По поверхности по БЭТ вычисляли размер d зерна по следующей формуле:

Размер зерна по БЭТ **d** (в нм) = 0,38 $\frac{м^2 \cdot нм}{г}$ / БЭТ (в м²/г)·1000.

Число n кристаллитов рассчитывали по вычисленному через поверхность по БЭТ размеру d зерна, а также размеру c кристаллита, который находили рентгенографически, по следующей формуле:

Число кристаллитов n = d/c

Пример:

Число кристаллитов n = 207 нм/94,5 нм = 2,19

Для сравнения исследовали разные посторонние образцы и сравнительные порошки WC местного производства, изготовленные традиционным способом. Размеры кристаллитов посторонних образцов и сравнительных порошков WC местного производства с разными размерами зерна по БЭТ всегда лежали в пределах между >24нм и <60нм. Это воспроизведено на фигуре 6.

Соответствующие числа кристаллитов в расчете на зерно WC составляли в отдельных случаях минимум n=3,1, однако чаще всего были определены значения в пределах n= 3,7-5,9. Ни один из исследованных порошков не имел такого большого размера кристаллита или, соответственно, меньше n=2,7 кристаллитов в расчете на зерно WC, как порошок карбида вольфрама по изобретению.

Эта огромная разница между порошками карбида вольфрама по изобретению и порошками карбида вольфрама предшествующего уровня техники объясняется впервые разработанным технологическим способом.

Характерные свойства порошка (за исключением размера кристаллита и числа кристаллитов), а также некоторые свойства твердого сплава из порошка карбида вольфрама по изобретению сравнимы со свойствами из уровня техники, например, WC DS 50 (по механизму реакции WMP+C).

Твердосплавная структура порошка карбида вольфрама по изобретению является гораздо более гомогенной, чем структуры, которые могут получаться с продуктами уровня техники, например, WC DS 50. Это следует из FESEM-снимков по фигуре 4, на которой с левой стороны видны снимки полученной с порошком по изобретению из примера 1 структуры твердого сплава, а с правой стороны - снимки полученной с порошком WC DS 50 по уровню техники структуры сплава. Можно отчетливо различить, что структуры твердых сплавов из порошков по изобретению являются значительно более гомогенными, хотя изготовление, за исключением применяемого порошка карбида вольфрама, было идентично.

К тому же оказалось, что порошки настоящего изобретения лучше поддавались обработке, чем порошки уровня техники.

(57) Формула изобретения

1. Порошок карбида вольфрама с

- удельной поверхностью по БЭТ от 1,8 до 2,0 $м^2/г$,

размером *c* кристаллита в отдельных зернах карбида вольфрама от 75 до 100 нм,

средним размером зерна d от 186 до 217 нм,

средним максимальным числом n кристаллитов на зерно карбида вольфрама от 1,8 до 2,7.

2. Порошок карбида вольфрама по п.1, отличающийся тем, что размер кристаллита в отдельных зернах карбида вольфрама составляет от 75 до 95 нм.

3. Порошок карбида вольфрама по п.1 или 2, отличающийся тем, что он получен в процессе прямой карбидизации.

4. Порошок карбида вольфрама по п.3, отличающийся тем, что упомянутый процесс прямой карбидизации включает в себя следующие этапы в указанной последовательности или состоит из них:

a) обеспечение паравольфрамата аммония и прокаливание до WO_3 с последующей деагломерацией;

b) смешивание и замес полученного на этапе a) WO_3 с сажей, водой и органическим связующим;

c) экструдирование полученного на этапе b) продукта в экструдаты с длиной меньшей или равной 10 мм, с последующей сушкой;

d) термическое превращение гранулята WO_3/сажи в реакционной печи, предпочтительно вращающейся трубчатой печи или конвейерной печи при 900-1200°C в присутствии минимального количества аргона в прекурсор карбида вольфрама;

e) термическая обработка прекурсора в толкательной печи при температурах от 1300 до 2000°C в атмосфере водорода;

f) деагломерация карбида вольфрама и гомогенизация.

5. Применение порошка карбида вольфрама по любому из пп.1-4, выбранное из группы, состоящей из применения для:

- изготовления твердых сплавов, необязательно в сочетании с металлическими связками Fe, Co, Ni, предпочтительно:

a) твердых сплавов на основе WC/Co,

b) твердых сплавов на основе WC/Co с применением ингибиторов роста зерна (VC, Cr_3C_2, TaC, TiC),

c) керметов и твердых сплавов группы P в сочетании с другими карбидами элементов Ti, Ta, Zr, Hf, Mo, Nb, W, Cr, Fe,

d) твердых сплавов на основе твердых нитридов,

e) особомелкозернистых твердых сплавов с твердостью по Виккерсу HV30 > 1600,

f) твердых сплавов без связки (доля связки в TC: меньше 2%);

- инструментов для обработки резанием, таких как сверла, фрезы, поворотные режущие пластинки или строгальные ножи;

- высоконагружаемых деталей, таких как сверлильные головки;

- производства часов;

- использования в качестве нейтронного отражателя;

- бронебойных снарядов;

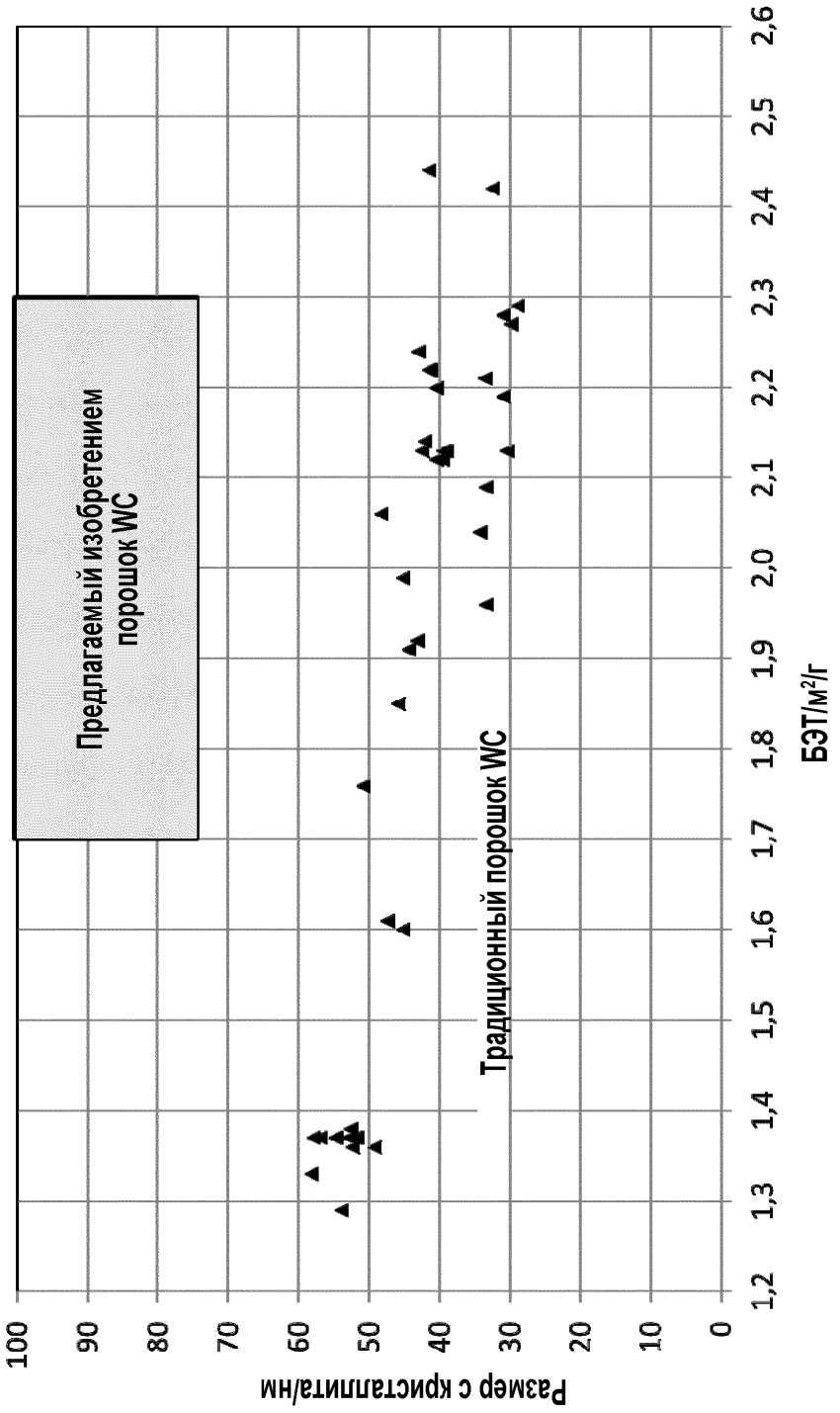
- шариков для шариковых ручек;

- шипов противоскольжения для шин или обуви;

- хирургических инструментов.

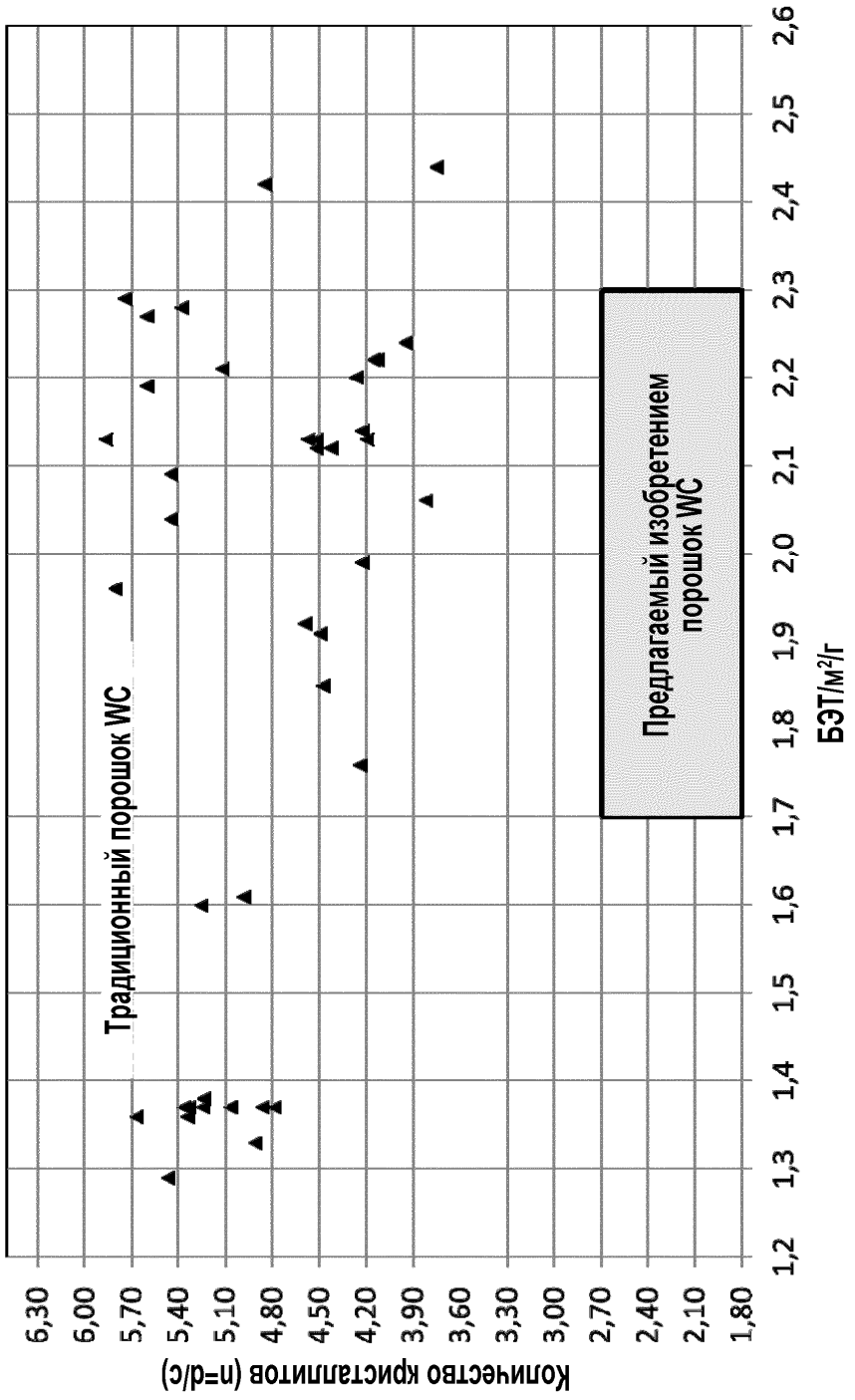
1

ФИГ. 1


Предлагаемый изобретением порошок WC
Традиционный порошок WC
Размер с кристаллита/нм
БЭТ/м²/г
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6
1,7
1,8
1,9
2,0
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6

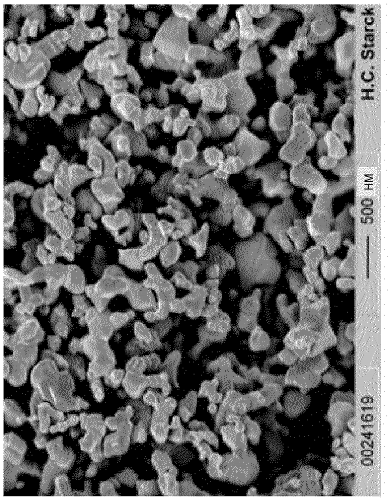
2

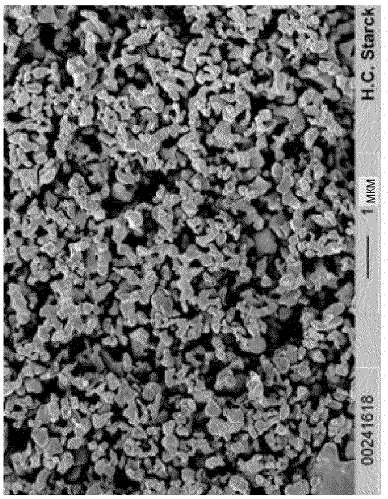
ФИГ. 2

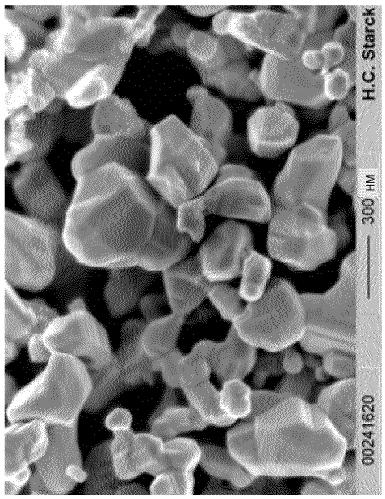

Традиционный порошок WC
Предлагаемый изобретением порошок WC
Количество кристаллитов (n=d/c)
БЭТ/м²/г
6,30
6,00
5,70
5,40
5,10
4,80
4,50
4,20
3,90
3,60
3,30
3,00
2,70
2,40
2,10
1,80
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6
1,7
1,8
1,9
2,0
2,1
2,2
2,3
2,4
2,5
2,6

3

ФИГ. 3

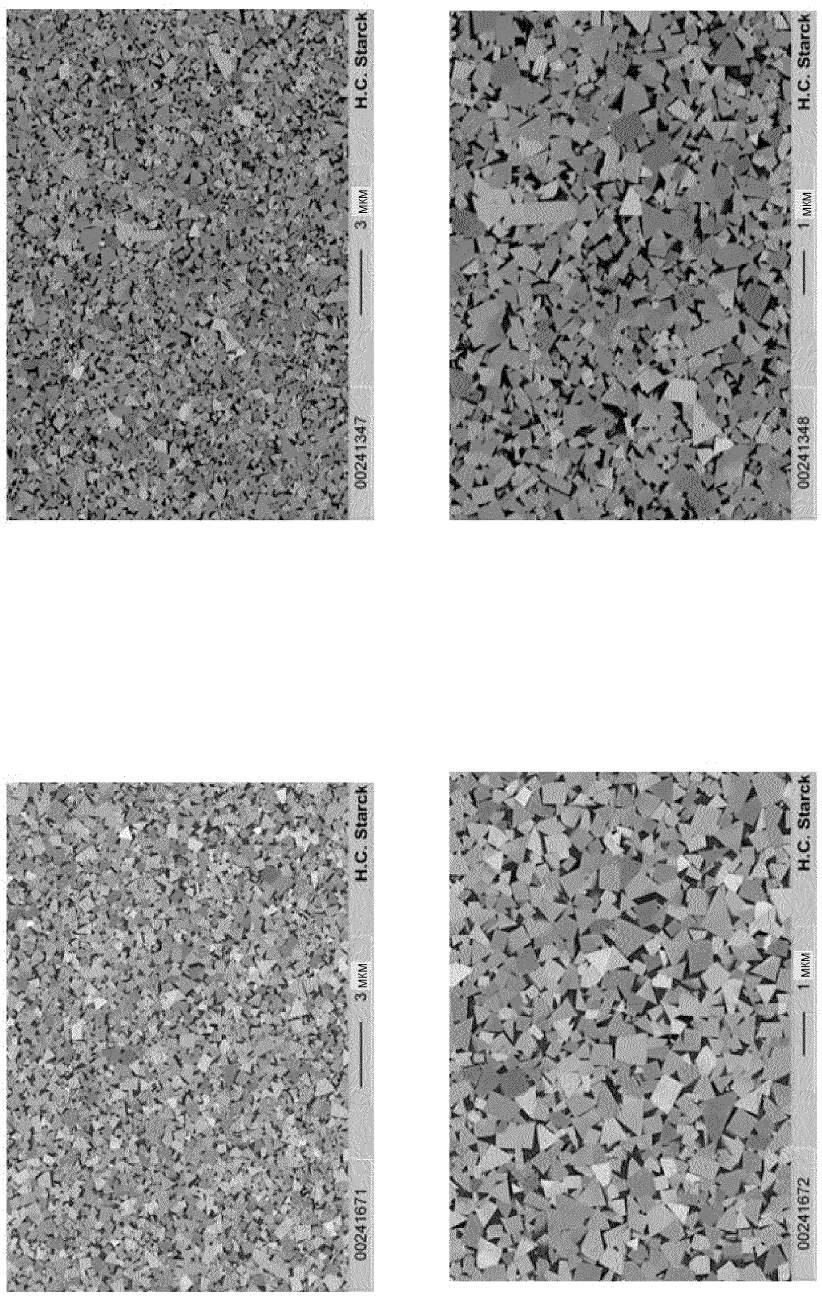

H.C. Starck
500 НМ
00241619


H.C. Starck
1 МКМ
00241618

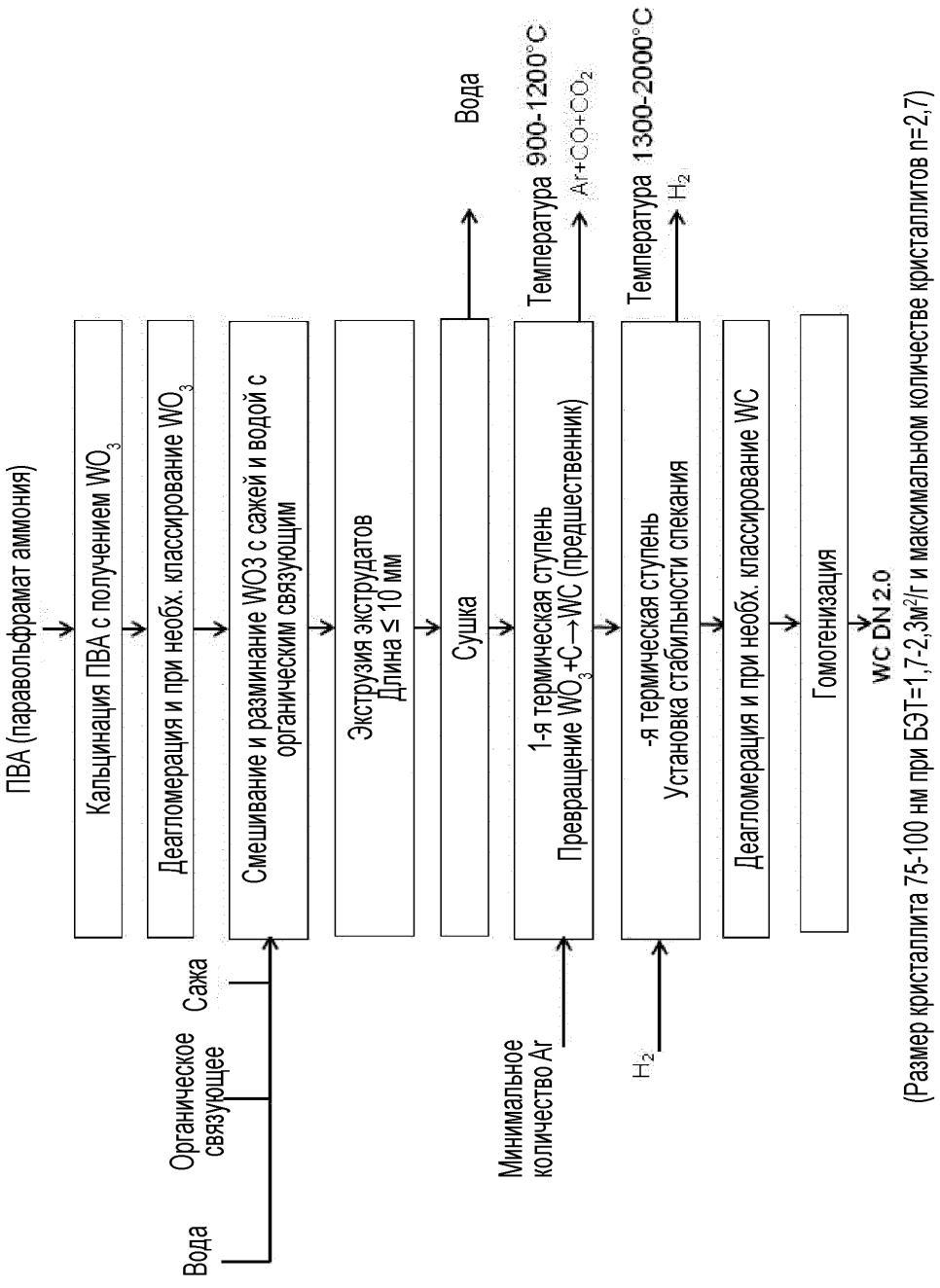

H.C. Starck
300 НМ
00241620

4

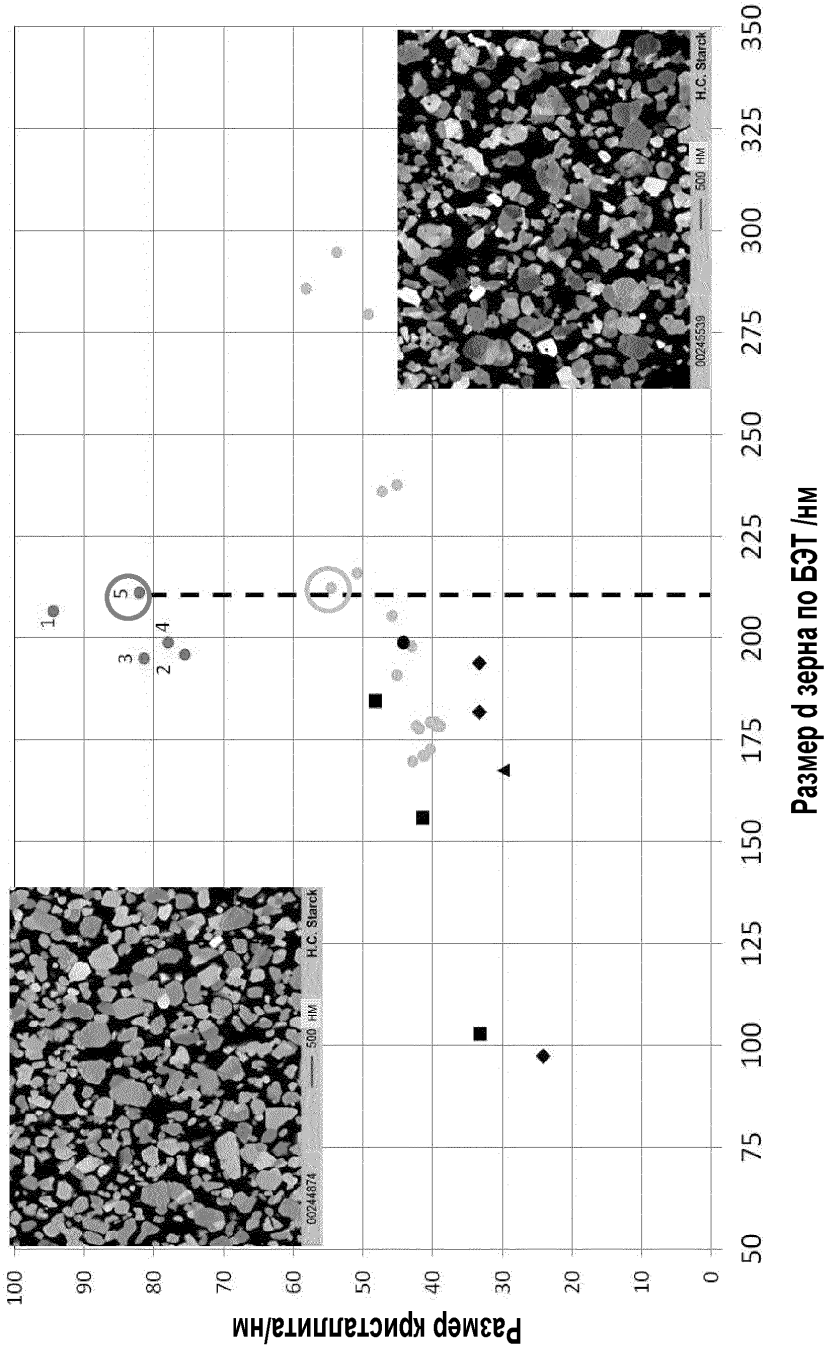
ФИГ. 4


H.C. Starck
3 MKM
00241347
H.C. Starck
1 MKM
00241348
H.C. Starck
3 MKM
00241671
H.C. Starck
1 MKM
00241672

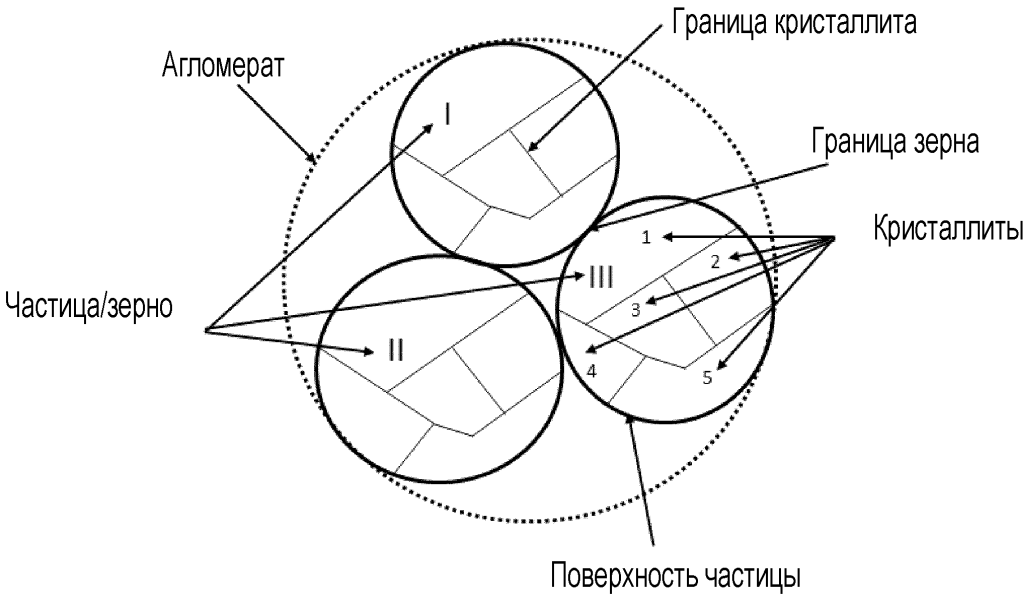
ФИГ. 5


ПВА (паравольфрамат аммония)
Кальцинация ПВА с получением WO_3
Деагломерация и при необх. классирование WO_3
Смешивание и разминание $WO3$ с сажей и водой с органическим связующим
Экструзия экструдатов
Длина ≤ 10 мм
Сушка
Вода
Температура 900-1200°C
Ar+CO+CO_2
1-я термическая ступень
Превращение WO_3+C→WC (предшественник)
Температура 1300-2000°C
H_2
-я термическая ступень
Установка стабильности спекания
Деагломерация и при необх. классирование WC
Гомогенизация
WC DN 2.0
(Размер кристаллита 75-100 нм при БЭТ=1,7-2,3м²/г и максимальном количестве кристаллитов n=2,7)
Вода
Органическое связующее
Сажа
Минимальное количество Ar
H_2

ФИГ. 6


Размер кристаллита/нм
Размер d зерна по БЭТ /нм
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
50
75
100
125
150
175
200
225
250
275
300
325
350
1
2
3
4
5
H.C. Starck
500 НМ
60244674
00245539

7


Граница кристаллита
Агломерат
I
Граница зерна
Кристаллиты
1
2
III
3
Частица/зерно
II
4
5
Поверхность частицы

ФИГ. 7