PATENTOVÝ SPIS

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-1675**
(22) Přihlášeno: **03.11.1999**
(30) Právo přednosti: **13.11.1998 DE 1998/19852459**
(40) Zveřejněno: **12.09.2001**
(Věstník č. 9/2001)
(47) Uděleno: **09.02.2007**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **21.03.2007**
(Věstník č. 12/2007)
(86) PCT číslo: **PCT/EP1999/008373**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2000/029325**

(11) Číslo dokumentu:
297 760
(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.:
C01B 31/34 (2006.01)
C04B 35/56 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
US 4172808; FR 2294133; US 5230729; EP 286294.

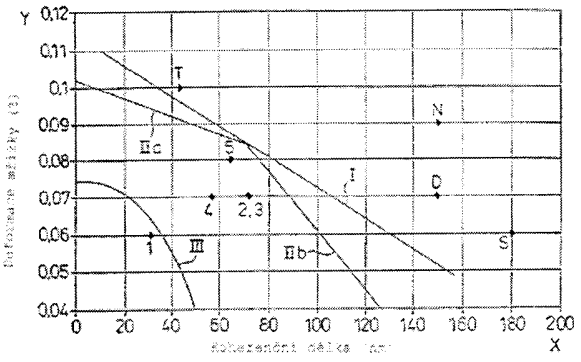
(73) Majitel patentu:
H. C. STARCK GMBH & CO. KG, Goslar, DE

(72) Původce:
Gille Gerhard, Goslar, DE
Gries Benno, Wolfenbüttel, DE
Bredthauer Jörg, Bonn, DE

(74) Zástupce:
JUDr. Miloš Všetečka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby karbidů wolframu nauhličováním v plynné fázi

(57) Anotace:
Při způsobu výroby karbidů wolframu nauhličováním v plynné fázi wolframového prášku a/nebo vhodného práškového wolframového prekurzoru při teplotách nad 850 °C až do 950 °C, se jako nauhličovací plynná fáze použije směs CO_2/CO s obsahem CO_2, který je vyšší než obsah odpovídající Boudouardově rovnováze při teplotě nauhličování. Nauhličování se provádí při aktivitě uhlíku 0,4 až < 1.



CZ 297760 B6

Způsob výroby karbidů wolframu nauhličováním v plynné fázi

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přímé výroby karbidů ze sloučenin obsahujících wolfram pomocí atmosféry obsahující oxid uhelnatý a oxid uhličitý.

Dosavadní stav techniky

Reakce sloučenin obsahujících wolfram, zejména oxidů wolframu, s oxidem uhelnatým, popřípadě se směsí oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého, při zvýšené teplotě, je o sobě známa.

Tak například US 4 172 808 popisuje způsob, při kterém se WO_3 při teplotách 590 až 680 °C v proudu oxidu uhelnatého, který obsahuje 5 až 10 % oxidu uhličitého, přeměňuje na prášek karbidu wolframu. Produkt obsahuje ještě 2 % kyslíku, není tedy zcela zreagován. Produkt dále má na svém povrchu nespecifikované množství volného uhlíku. Podle US 4 172 808 je v oblasti aplikací katalyzátorů obsah kyslíku přijatelný a volný uhlík na povrchu je potřebný pro vysokou aktivitu katalyzátoru. Takovéto prášky z wolframu karbidu jsou však nevhodné pro použití jako tvrdé látky v tvrdokovech, neboť přitom záleží na přesném řízení obsahu uhlíku v rámci několika setin procenta.

V patentech US 5 230 729 je popsáno nauhličování pomocí směsi CO_2/CO jako dílčí krok výroby jemnozrnného WC–Co–prášku při výrobě tvrdokovu. Podle něho se wolframový prekurzor $Co(en)_3WO_4$ nejprve v proudu inertního plynu obsahujícího vodík redukuje na Co–W–kov, následně se nauhličuje v plynném proudu oxidu uhelnatého na WC–Co, a poté se v plynném proudu CO_2/CO odstraňuje volný uhlík. Přitom se používají teploty nauhličování 700 až 850 °C.

Patent US 5 230 729 navazuje dále na stav techniky, podle kterého bylo nauhličování na WC–Co–prášek prováděno při aktivitách uhlíku 0,35 až 0,95 zřejmě bez mezistupně redukce vodíkem na Co–W. Přitom bylo pokládáno za nevýhodné, že na základě silného rozkladu oxidu uhelnatého, katalyticky zapříčiněného přítomností kobaltu již při nízkých teplotách, dochází k silnému pohlcování uhlíku výchozím WC–Co–materiálem, které vede k metastabilní mezifázi. Proto jsou nutné dlouhé reakční doby.

Na základě chybějícího katalytického účinku kobaltu nejsou poznatky týkající se nauhličování v plynné fázi při výrobě WC–Co přenositelné na výrobu WC–prášků.

Lemaitre, Vidick, Delmon v Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 111, (1982), str. 449–463, a v Journal of Catalysis 99 (1986), str. 415–427, zveřejnili rozsáhlé výzkumy týkající se výroby prášků karbidu wolframu, kde se používá jak oxid uhelnatý, tak také směsi oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého s obsahy oxidu uhličitého 9 až 50 % v oblasti teplot 722 až 850 °C. Přitom byly získány jak prášky s vysokými podíly volného uhlíku, tak také silně poduhličené prášky karbidu wolframu popř. prášky W_2C; částečně byla pozorována také zpětná oxidace na oxid wolframu. Za optimální je pokládána teplota nauhličování 750 °C.

Celkové resumé stavu techniky ukazuje, že nauhličování v plynné fázi čistým oxidem uhelnatým při teplotách nad 850 °C vede na základě Boudourdovy rovnováhy k potažení prekurzoru uhlíkem podobným grafitu, takže je reakce zpomalena popř. zastavena, takže jsou nutné přinejmenším technicky nerealizovatelné dlouhé reakční doby. Zveřejněné pokusy podle stavu techniky dále ukazují, že při použití nauhličovací plynné směsi CO_2/CO s obsahy CO_2, které odpovídají při teplotě nauhličování přibližně situaci Boudourdovy rovnováhy nebo jsou vyšší, není možné úplné nauhličení.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že v podstatě úplného nauhličení wolframového prekurzoru se dosáhne, když se v oblasti teplot 800 až 1000 °C, s výhodou 850 až 950 °C, použije nauhličovací plyn, v němž obsah oxidu uhličitého, vztažený na oxid uhličitý a oxid uhelnatý, leží nad hodnotou Boudouardovy rovnováhy při teplotě nauhličování, tzn. že vykazuje aktivitu uhlíku menší než 1. Jestliže však je obsah oxidu uhličitého příliš vysoký, nastává neúplné nauhličení popř. dokonce neúplná redukce. Podle vynálezu je aktivita uhlíku směsi CO/CO_2 mezi 0,4 a 0,9, zvláště výhodně mezi 0,5 a 0,85.

Vztah mezi relativními obsahy CO a CO_2 v nauhličovacím plynu na jedné straně a aktivitou uhlíku a_c na druhé straně se vypočítává z následujícího vzorce:

$$\ln a_c = 1n\,(p^2_{co}/p_{co2})+20715/T-21{,}24,$$

kde p_{co} resp. p_{co2} představuje parciální tlak CO resp. CO_2 a T je absolutní teplota ve stupních K. Boudouardově rovnováze odpovídá aktivita uhlíku $a_c = 1$.

Tím, že se aktivita uhlíku během procesu udržuje menší než 1, je vylučování elementárního uhlíku učiněno termodynamicky nemožným, takže může být obsah uhlíku v získaném karbidu wolframu reprodukovatelně a přesně řízen. Na druhé straně, při teplotách nad 800 °C, s výhodou nad 850 °C, je rovnovážná koncentrace CO_2 již tak nízká, že i při překročení rovnovážné koncentrace ještě probíhá úplná a dostatečně rychlá redukce a nauhličování wolframového prekurzoru. Zvláště výhodné je, když poměr parciálních tlaků CO_2/CO nepřekročí 1:8.

Způsob podle vynálezu je překvapující na pozadí fázového diagramu systému WO_3–WO_2–W–W_2C–WC–C, uvedeného v publikaci Journal of Catalysis 99, str. 430, obr. 5, neboť podle tohoto fázového diagramu by při teplotě nad 800 °C nauhličováním směsí CO_2/CO s obsahem CO_2 nad hodnotou Boudouardovy rovnováhy měla vznikat fáze W_2C a nauhličení až na WC by rozhodně v rámci technicky realizovatelných reakčních dob nemělo probíhat.

Předmětem vynálezu tedy je způsob výroby odolných karbidů kovů nauhličováním v plynné fázi wolframového prášku a/nebo vhodného práškového wolframového prekurzoru při teplotách nad 850 °C, který se vyznačuje tím, že jako nauhličovací plynná fáze se použije směs CO_2/CO s obsahem CO_2, který je vyšší než obsah odpovídající Boudouardově rovnováze při teplotě nauhličování.

S výhodou se použije plynná fáze, která kromě nevyhnutelných stop dusíku, argonu a hélia sestává výlučně z oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého.

Pro udržení předem zvoleného poměru CO_2/CO se vytvořený oxid uhličitý v průběhu redukce a nauhličování odtahuje. To se může provádět tak, že v závislosti na obsahu CO_2 v plynné fázi se do nauhličovacího reaktoru zavádí oxid uhelnatý nebo se reaktor proplachuje plynnou fází, která vykazuje předem zvolený poměr CO_2/CO.

Teplota nauhličování je s výhodou 900 až 950 °C.

Obsah CO_2 ve směsi CO_2/CO je s výhodou nižší než 8 % mol v oblasti teplot 850 až 900 °C a nižší než 4 % mol v oblasti teplot nad 900 °C.

Nauhličování při teplotě nauhličování se provádí s výhodou po dobu 4 až 10 hodin, zvláště výhodně po dobu 5 až 8 hodin. S výhodou se v rámci způsobu podle vynálezu použije jako prekurzor karbidu práškový oxid wolframu. Způsob podle vynálezu je pak zvlášť výhodný, když je možno vynechat předřazenou redukci oxidů popř. jiných prekurzorů na kov.

Pokud se použijí jiné wolframové prekurzory, s výhodou se v předřazeném kalcinačním kroku rozkládají na oxid. To má tu výhodu, že nauhličovací plyn není znečištěn rozkladnými produkty a může být recirkulován.

Podle zvláště výhodného provedení vynálezu se karbidy wolframu získané způsobem podle vynálezu v návaznosti na nauhličování podrobují tepelnému zpracování při teplotě 1150 až 1800 °C. S výhodou je teplota následného tepelného zpracování 1350 až 1550 °C, zvláště výhodně až 1450 °C. Následné tepelné zpracování se může provádět například v průchozí peci po dobu 1 až 60 minut, s výhodou 25 až 50 minut. Popřípadě se může tepelné zpracování provádět za přídavku sloučenin obsahujících uhlík.

Z jemnozrnného prášku vyrobitelného podle vynálezu je možno vyrobit sintrované součásti s homogenní strukturou a vysokou tvrdostí, aniž by bylo nutné intenzivní zpracování mletím. Přitom se dosahuje tvrdostí sintrovaného tvrdokovu, která při stejném obsahu pojiva převyšuje komerční typy. To spočívá také v tom, že karbidy vyrobené podle vynálezu jsou málo aglomerovány a mají téměř jednotnou velikost částic, takže sklon k sekundárnímu zvětšování částic během sintrování je zanedbatelný.

Při sintrování zvláště stabilní karbidové prášky se získají prostřednictvím následného tepelného zpracování, protože následným tepelným zpracováním se do značné míry odstraní chyby krystalové mřížky.

Předmětem vynálezu jsou také práškové karbidy wolframu s jemnými primárními částicemi, vyjádřeno koherenční délkou, a s vysokou kvalitou krystalů, vyjádřeno deformací mřížky v %, přičemž deformace mřížky a koherenční délka se určují podle B.E. Warren a B.L. Averbach, Journal of Applied Physics, 21 (1950). str. 595-599. Přitom se karbid wolframu podle vynálezu vyznačuje vztahem mezi koherenční délkou x a deformací mřížky y podle vzorce

$$y<(-4{,}06*10^{-4}nm^{-1}*x+0{,}113)\ \%\qquad (I).$$

Zvláště výhodné karbidy wolframu vykazují vztah mezi koherenční délkou x a deformací mřížky y splňující obě následující podmínky:

$$y<(-2{,}5*10^{-4}nm^{-1}*x+0{,}1025)\ \%\qquad (IIa)\ a$$

$$y<(-7{,}78*10^{-4}nm^{-1}*x+0{,}1395)\ \%\qquad (IIb).$$

Zvláště výhodné karbidy wolframu podle vynálezu se vyznačují vztahem mezi koherenční délkou x a deformací mřížky y podle vzorce

$$y>(1-x^2/3600nm^2)^{1/2}.0{,}075\ \%\qquad (III).$$

Takovéto karbidy wolframu se získají tepelným zpracováním v návaznosti na nauhličování.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude blíže vysvětlen za pomoci následujících výkresů.

Obr. 1 představuje vztah mezi deformací mřížky a koherenční délkou výhodných prášků karbidu wolframu podle vynálezu, přičemž číslice u naměřených hodnot odkazují na následující příklady a písmena na hodnoty měření pro výrobu dostupné na trhu, mimo oblast podle vynálezu.

Obr. 2 představuje REM–snímek prášku karbidu wolframu vyrobeného podle následujícího příkladu 2.

Obr. 3 představuje REM–snímek prášku karbidu wolframu vyrobeného podle příkladu 3.

Obr. 4 představuje REM–snímek prášku karbidu wolframu vyrobeného podle příkladu 4.

Obr. 5 a 6 představují REM–snímky tvrdokovů, vyrobených za použití prášků karbidu wolframu vyrobeného podle příkladů 1 popř. 3.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude blíže vysvětlen za pomoci následujících příkladů.

Příklad 1

V sintrovací peci bylo zahřáto 2 kg WO_3–modří, 0,60 μm (ASTM B330), na 500 °C pod N2–atmosférou. Následně byla atmosféra evakuována a nahrazena procesním plynem CO/CO_2, přičemž poměr CO/CO_2 činil 97/3, a teplota byla zvýšena na 920 °C. Aktivita uhlíku činila při reakční teplotě 0,65. Při reakci vznikající CO_2 byl průběžně odstraňován a nahrazován CO, přičemž byl udržován konstantní poměr CO/CO_2 97/3. Reakce byla ukončena po 8 hodinách, takže pec pak mohla být pod atmosférou N_2 ochlazena na pokojovou teplotu. Bylo získáno asi 1,5 kg prášku, který byl na základě ohybu rentgenových paprsků identifikován jako fázově čistý karbid wolframu. Prášek má následující analytické hodnoty:

$C_{celk.}$ = 5,90 % $C_{volný}$ = <0,02 %

O = 0,57 % N = 0,06 %

FSSS = 0,47 μm (ASTM B330)

Výše uvedené a dále následující hodnoty % jsou procenta hmotnostní.

Příklad 2

V sintrovací peci, jak bylo popsáno v příkladu 1, bylo 2 kg WO_3–modří přeměněno na karbid wolframu, přičemž v průběhu fáze ochlazování byl ještě až do 700 °C zpracováván pod procesním plynem, dříve než byl pod atmosférou N_2 ochlazen na pokojovou teplotu.

$C_{celk.}$ = 5,89 % $C_{volný}$ = < 0,02 %

O = 0,41 % N = 0,07 %

FSSS = 0,32 μm (ASTM B330)

Takto získaný prášek byl v průchozí peci následně tepelně zpracován po dobu 40 minut při 1400 °C, přičemž nauhličovací atmosféře v peci stačila, aby bylo dosaženo obsahu uhlíku v karbidu wolframu blízkého teoretickému. Získaný prášek (obr. 2) má následující analytické hodnoty:

$C_{celk.}$ = 6,08 % $C_{volný}$ = < 0,03 %

O = 0,23 % N = 0,05 %

FSSS = 0,40 μm (ASTM B330)

Příklad 3

Bylo postupováno analogicky příkladu 2, s tím rozdílem, že zde byla pro nauhličování použita jemnozrnná kyselina wolframová (FSSS = 0,40 μm podle ASTM B330). Na počátku byl materiál *in situ* kalcinován po dobu 3 hodin při 500 °C, načež bylo pokračováno jako v příkladu 2. Na základě REM–snímku (obr. 2) bylo zjištěno, že prášek je málo aglomerován.

$C_{celk.}$ = 6,08 % $C_{volný}$ = < 0,03 %

O = 0,24 % N = 0,05 %

FSSS = 0,29 μm (ASTM B330)

Příklad 4

Bylo postupováno analogicky příkladu 3, jen s tím rozdílem, že před zpracováním při vysoké teplotě bylo ke karbidovému prášku přidáno 0,6 % Cr_3C_2 a množství uhlíku vypočtené pro zajištění teoretického obsahu uhlíku. Byly získány následující charakteristiky prášku:

$C_{celk.}$ = 6,14 % $C_{volný}$ = < 0,02 %

O = 0,36 % N = 0,05 %

FSSS = 0,37 μm (ASTM B330)

Byl získán málo aglomerovaný jemnozrnný prášek (obr. 4).

Příklad 5

Bylo postupováno analogicky příkladu 3, jen s tím rozdílem, že byla použita kyselina wolframová, jejíž velikost částic byla kolem 0,6 μm (měřeno FSSS, podle ASTM B330). Získaný prášek byl prakticky neaglomerován a byl jemně rozptýlen. Byly zjištěny následující charakteristiky:

$C_{celk.}$ = 6,07 % $C_{volný}$ = < 0,04 %

O = 0,20 % N = 0,05 %

FSSS = 0,30 μm (ASTM B330)

Stanovení deformace mřížky a koherenční délky

Deformace mřížky a koherenční délka všech práškových materiálů byly určeny podle B.E. Warren a B.L. Averbach, Journal of Applied Physics, 21, (1950), 595 a vyneseny do grafu. Kromě toho byl tento postup použit na prášky karbidu wolframu jiného původu (prášky S, N, T a D) a výsledky vyneseny do grafu (obr. 1). Tyto hodnoty jsou shrnuty v následující tabulce:

Tabulka 1

Materiál	Deformace mřížky (%)	Koherenční délka (nm)
příklad 1	0,06	30,8
příklad 2	0,07	72
příklad 3	0,07	72
příklad 4	0,07	56,5
příklad 5	0,08	64,5
S	0,06	180
N	0,09	150
T	0,10	43,3
D	0,07	150

Zkoušky tvrdokovu:

Byly testovány tvrdokovy z několika materiálů, dopovaných Cr_2C_3 a VC, při obsahu kobaltu ve tvrdokovové směsi 10 %. Tvrdokovové směsi byly 4 hodiny mlety v mlýnu Attritor (0,5 l; 300 g tvrdokovové směsi a 2100 g kuliček z tvrdokovu o velikosti 3-4 mm) v hexanu a sintrovány ve vakuu po dobu 45 minut při 1380 °C. V tabulce 2 je shrnuto několik charakteristik tvrdokovů:

Tabulka 2

Příklad	Hustota (g/cm^3)	H_c (kA/m)	$4\pi\sigma_s$ ($\mu Tm^3/kg$)	HV_{30} (kg/mm^2)	porozita A
1	14,48	41,4	16,6	1925	A04 ISO 4505
2	14,39	42,2	15,4	2001	A04 ISO 4505
3	14,42	42,2	15,3	2001	A04 ISO 4505
5	14,44	43,0	14,5	2010	A02-A04 ISO 4505

HC = magnetická koercitivní síla, měřeno pomocí Foester Koerczimat 1.096, v kA/m

$4\pi\sigma_s$ = magnetické nasycení, měřeno pomocí Foester Koerczimat 1.096, v $\mu Tm^3/kg$

VH_{30} = tvrdost podle Vickerse, 30 kg zatížení, v kg na mm^2.

Karbidový prášek v příkladu 1, který nebyl vysokoteplotně stabilizován, měl silnější sklon k sekundárnímu růstu částic, naproti tomu ostatní materiály, které byly tepelně zpracovány, vykazovaly homogenní strukturu (obr. 5 a 6).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby karbidů wolframu nauhličováním v plynné fázi wolframových prášků a/nebo vhodných práškových prekurzorů wolframu při teplotách nad 850 °C až do 950 °C, **vyznačující se tím**, že se jako nauhličovací plynná fáze použije směs CO_2/CO s obsahem CO_2, který je vyšší než obsah odpovídající Boudouardově rovnováze při teplotě nauhličování, a nauhličování se provádí při aktivitě uhlíku 0,4 až <1.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se nauhličování provádí při aktivitě uhlíku 0,4 až 0,9.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že teplota nauhličování je 900 až 950 °C.

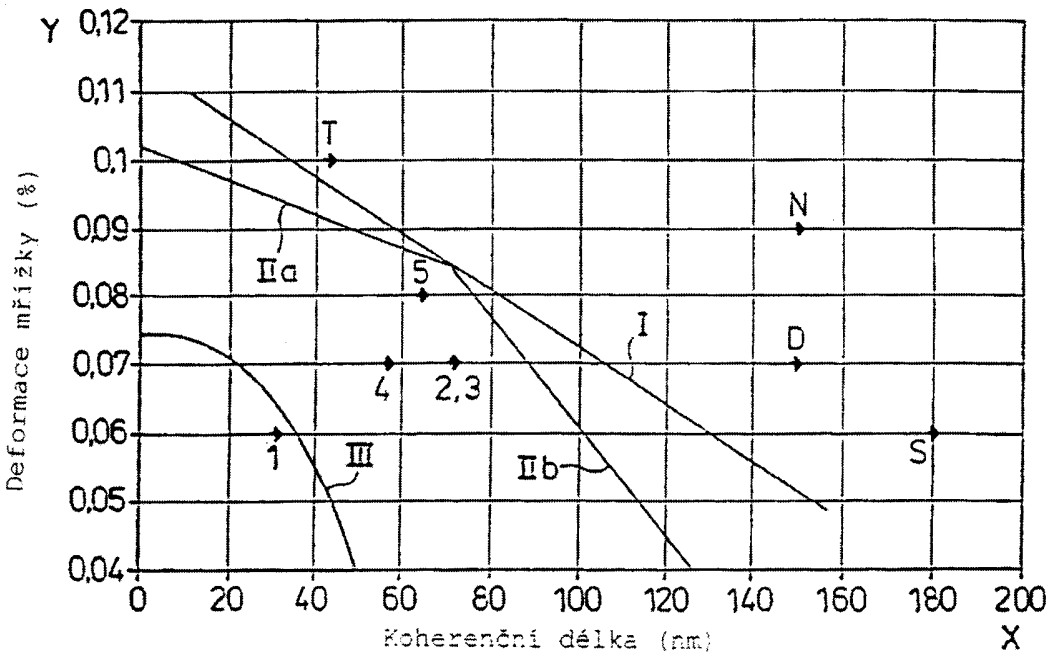
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se nauhličování při teplotě nauhličování provádí po dobu 4 až 10 hodin.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se jako prekurzor použije práškový oxid wolframu.

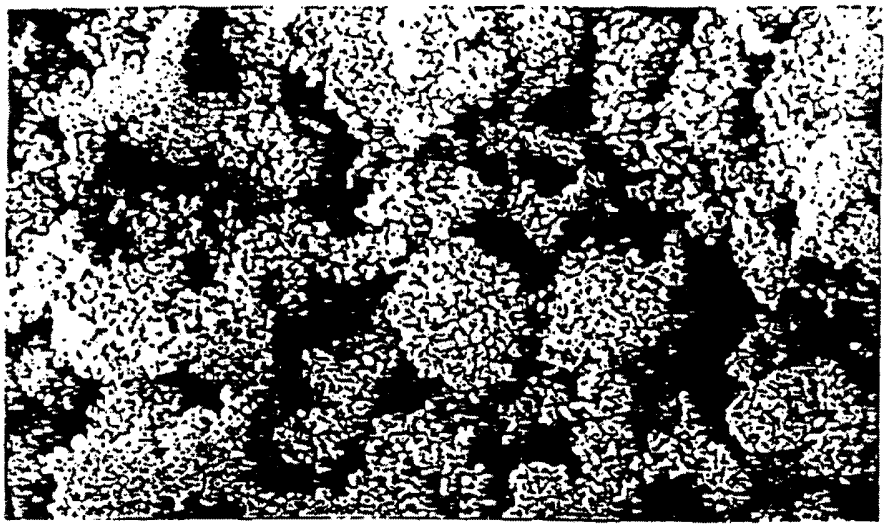
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se karbidy wolframu po nauhličování podrobují tepelnému zpracování při teplotě 1150 °C až 1800 °C.

4 výkresy

obr. 1


Y
0,12
0,11
0,1
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
Deformace mřížky (%)
T
IIa
5
N
I
D
4
2,3
1
III
IIb
S
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
Koherenční délka (nm)
X

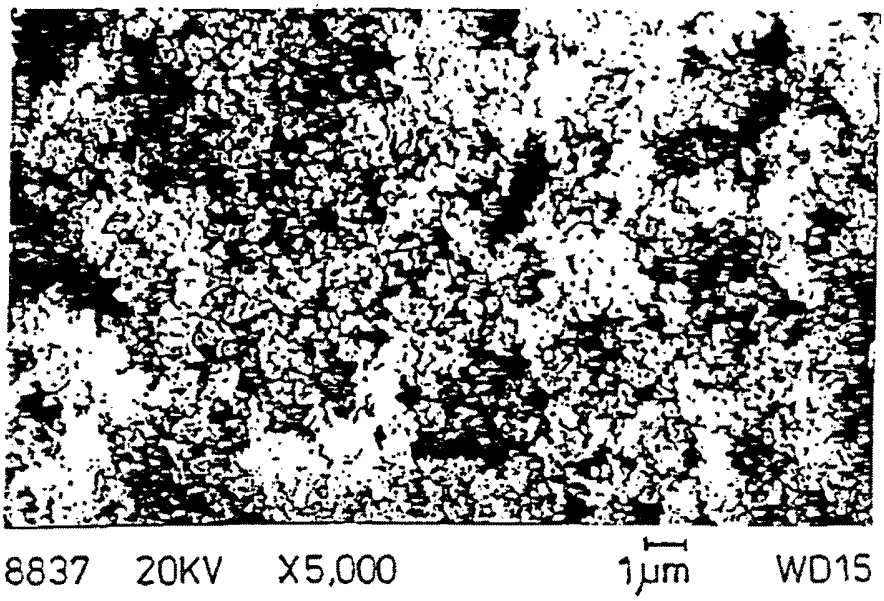
obr. 2



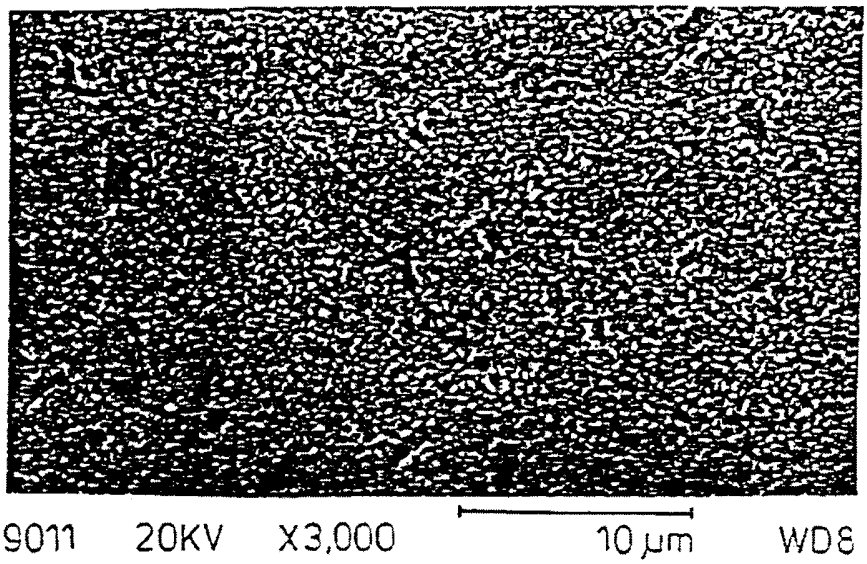
obr. 3



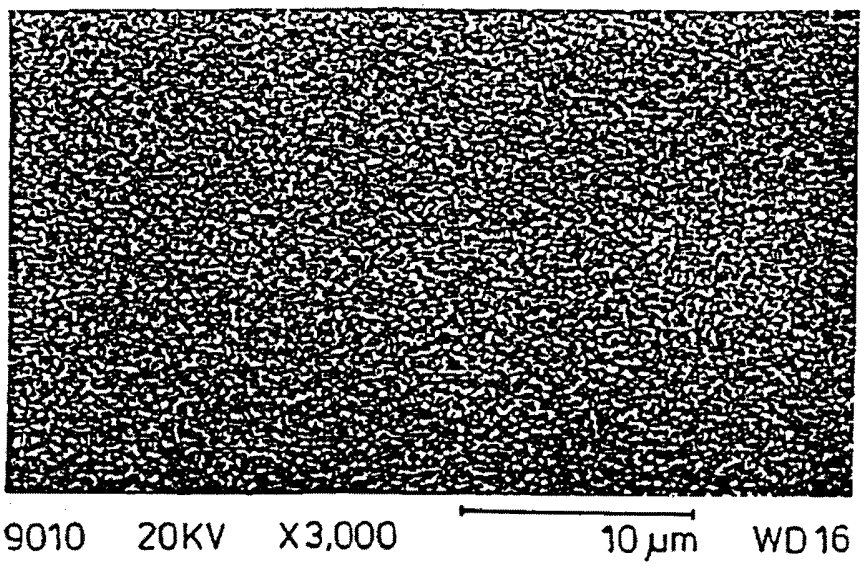
obr. 4



obr. 5



obr. 6



Konec dokumentu