(19) **RU** (11) **2 130 822** (13) **C1**

(51) МПК[6] **B 22 F 9/20**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95110058/02, 08.06.1995

(30) Приоритет: 10.06.1994 SE 9402081-5

(46) Дата публикации: 27.05.1999

(56) Ссылки: US 3440035 A, 22.04.69. DE 3802811 A1, 10.08.89. SU 18476 A, 30.11.30. SU 82155 A, 29.09.58. SU 442892 A, 29.11.77. US 1066747 A, 15.01.84.

(98) Адрес для переписки:
103104, Москва, Б.Палашевский пер. 3, офис 2, ЗАО "Юридическая фирма Гоулинг, Страти и Хендерсон" Дементьеву В.Н.

(71) Заявитель:
Сандвик АБ (SE)

(72) Изобретатель: Мухаммед Мамоун (SE), Вальберг Сверкер (SE), Гренте Ингмар (SE)

(73) Патентообладатель:
Сандвик АБ (SE)

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

В соответствии с изобретением предлагается простой способ приготовления порошков, содержащих WC и кобальт и/или никель. Порошок паравольфрамата аммония АРТ и порошок основной соли кобальта и/или никеля смешивают с водой. Суспензия перемешивается для возникновения реакции в температурном диапазоне от комнатной температуры до точки кипения раствора, при этом выпадает осадок, который фильтруется, высушивается и восстанавливается до металлического порошка. В суспензию дополнительно добавляют по крайней мере одну соль переходного металла V, Cr и/или Mo. В результате получают гомогенный мелкий металлический порошок, который может быть использован не только для приготовления цементированного карбида, но и в материалах для катализа или в материалах для сплавов высокой плотности.

4 з.п.ф-лы.

RU 2130822 C1

RU 2130822 C1

(19) **RU** (11) **2 130 822** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **B 22 F 9/20**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 95110058/02, 08.06.1995

(30) Priority: 10.06.1994 SE 9402081-5

(46) Date of publication: 27.05.1999

(98) Mail address:
103104, Moskva, B.Palashevskij per. 3, ofis 2, ZAO "Juridicheskaja firma Gouling, Strati i Khenderson" Dement'evu V.N.

(71) Applicant:
Sandvik AB (SE)

(72) Inventor: Mukhammed Mamoun (SE), Val'berg Sverker (SE), Grente Ingmar (SE)

(73) Proprietor:
Sandvik AB (SE)

(54) METHOD OF PREPARING HARD MATERIAL POWDERS

(57) Abstract:

FIELD: methods of preparing hard material powders, in particular, simple method of preparation of powders containing WC and cobalt and/or nickel. SUBSTANCE: powder of ammonium paratungstate ART and powder of basic salt of cobalt and/or nickel are mixed with water. Suspension is agitated to initiate reaction within temperature range from room temperature to boiling point of solution. In this case, precipitation is formed which is filtered, dried and at least reduced to metal powder. Additionally added to suspension is at least one salt of transition metal V, Cr, and/or Mo. As a result, homogeneous fine metal powder is produced which may be used not only for preparation of cemented carbide but also in materials for catalysis or in materials for alloys of high density. EFFECT: higher efficiency. 5 cl

RU 2130822 C1

RU 2130822 C1

Настоящее изобретение связано со способом приготовления мелкозернистых WC-Co(Ni) порошков цементированного карбида.

Цементированный карбид и сплавы карбонитрида на основе титана (часто именуемые керметами) состоят из твердых структурных составляющих на базе карбидов, нитридов и/или карбонитридов Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo и/или W в фазе связующего вещества, которая основана главным образом на Co и/или Ni. Они изготавливаются при помощи способов порошковой металлургии, при которых производится размалывание порошковой смеси, содержащей порошки, формирующие твердые структурные составляющие и фазу связующего вещества, прессование и спекание.

Операция размалывания представляет собой интенсивное измельчение в мельницах различного размера при помощи мелющих тел из цементированного карбида. Время размалывания составляет от несколько часов до нескольких дней. Размалывание полагают необходимым для получения равномерного распределения фазы связующего вещества в размолотой смеси. Также полагают, что интенсивное размалывание создает реактивность смеси, которая далее способствует образованию плотной структуры.

В заявке Великобритании 346.473 раскрывается способ изготовления цементированных карбидов. Вместо размалывания зерна твердой структурной составляющей покрывают фазой связующего вещества при помощи электролитического способа, прессуют и спекают в плотную структуру. Однако этот и другие аналогичные способы не подходят для крупносерийного производства цементированного карбида, поэтому в современном промышленном производстве цементированного карбида почти исключительно используется размалывание.

Однако размалывание имеет свои недостатки. В течение длительного времени размалывания мелющие тела изнашиваются и загрязняют размолотую смесь, которая поэтому требует компенсации. Мелющие тела могут также разламываться в ходе размалывания и оставаться в таком виде в спеченной структуре. Более того, даже после продолжительного размалывания может быть получена смесь скорее со случайным, чем с идеальным гомогенным распределением. Для обеспечения равномерного распределения фазы связующего вещества в спеченной структуре спекание должно производиться при более высоких температурах, чем это необходимо.

Альтернативный путь заключается в первоначальном использовании однородной смеси кобальта и вольфрама, которая затем подвергается цементации. В патенте США 3.440.035 раскрывается такой способ приготовления порошка цементированного карбида, который отличается тем, что производится смешивание раствора паравольфрамата аммония (APT) и азотного или хлористоводородного водного раствора, например кобальта. Затем смесь подвергается реакции нейтрализации при температурах от 20 до 80°C, при этом величина pH маточного раствора после реакции устанавливается от 4,5 до 8. Результирующий мелкий композитный осадок, содержащий вольфрам и кобальт в желательном соотношении, контролируемом в соответствии с условиями реакции, фильтруется и высушивается нагреванием, а затем подвергается восстановлению и цементации для получения композитного порошка WC-Co, в котором размер зерна WC в основном субмикронный.

В настоящее время заявители обнаружили, что возможно получение порошков, содержащих кобальт и вольфрам, смешанных на атомном уровне, простым добавлением в воду паравольфрамата аммония APT, белого порошка, имеющего химическую формулу $(NH_4)10H_2W_{12}O_{42}\bullet x\bullet H_2O$ (x=4-11), и гидрохлорида кобальта (II), розового порошка, имеющего химическую формулу $Co(OH)_2$, причем оба порошка имеют размер зерна около 0,1-100 мкм, а преимущественно 1-10 мкм. Весовое соотношение порошок/суспензия должно быть 5-60%, преимущественно 20-50%, а предпочтительнее около 20-30%. Суспензия интенсивно перемешивается в диапазоне температур от комнатной до точки кипения суспензии. APT и $Co(OH)_2$ реагируют с образованием осадка кобальт-вольфрам. В ходе реакции образуется газообразный аммиак, выходящий из суспензии. Время полной реакции зависит от температуры, концентрации кобальта, размера зерна, скорости перемешивания и соотношения порошок/суспензия и т. п. При развитии реакции цвет суспензии изменяется от белого/розового на розовый. Более точное определение степени преобразования производится дифракционным рентгеновским анализом порошка. Осадок фильтруется, высушивается и восстанавливается в атмосфере водорода до получения мелкого гомогенного металлического порошка, содержащего однородно смешанные кобальт и вольфрам. Эта смесь может быть затем подвергнута цементации либо смешиванием с углем, либо в углеродсодержащем газе при низкой температуре около 1100°C, до получения WC-Co порошка, имеющего типично субмикронный размер зерна. Порошок может быть смешан с прессующим агентом, спрессован и спечен в плотный цементированный карбид. Исходное содержание APT и гидрохлорида кобальта (II) выбирают таким образом, чтобы получить желательный состав цементированного WC-Co порошка. Было обнаружено, что легко может быть получено содержание Co порядка 1-25 % по весу, а преимущественно 3-15% по весу, однако также возможно получение составов вне этого диапазона.

Этот процесс содержит чрезвычайно простые операции, однако связан с комплексным химическим управлением процессом конверсии. Полагают, что причина этого кроется в том, что растворимость APT в воде выше растворимости гидроксида кобальта. В результате растворения APT растворимость гидроксида кобальта усиливается за счет уменьшения pH раствора. Растворенный кобальт реагирует с растворенным паравольфраматом с образованием менее растворимого Co-вольфрамата, который выпадает из

RU 2130822 C1

RU 2130822 C1

раствора. Затем происходит большее растворение АРТ в результате большего растворения кобальта и непрерывного преобразования как АРТ, так и $Co(OH)_2$ в вольфрамат кобальта. Таким образом, осуществляется саморегулирование процесса с удивительно высокой скоростью протекания реакции при повышенной температуре.

Способ описан со ссылкой на кобальт, однако он может быть также применен только для одного никеля или для никеля в сочетании с кобальтом. Вместо гидрохлорида кобальта (или гидрохлорида никеля) могут быть использованы другие основные соли кобальта (или никеля), такие как $CoCO_3$ или CoCl(OH), или другие нерастворимые соли, такие как CoC_2O_4, отдельно или в сочетании. Соли других переходных элементов, таких как V, Cr и/или Mo, также могут быть добавлены в воду вместе с АРТ и солью Co/Ni, или в суспензию после осуществления реакции АРТ с солью Co/Ni.

Гомогенный мелкий металлический порошок в соответствии с настоящим изобретением может быть использован и в других применениях, таких как материалы для катализа, или в материалах для сплавов высокой плотности.

Пример 1.

100 г АРТ с 5 г гидроксида кобальта (II) в 300 мл воды были помещены в стеклянном реакционном сосуде емкостью 500 мл. Суспензия была перемешана при 250 об/мин и нагрета до 90°C для проведения реакции. Отобранные из реакционной смеси образцы порошка были проанализированы при помощи рентгеновского дифракционного анализа (РДА). Ниже показано относительное содержание вольфрамата кобальта, изолированного от реакционной смеси при заданных временных интервалах:

Время реакции, мин - % Вольфрамата кобальта

30 - 85

60 - 95

90 - 100

120 - 100

Пример 2.

70 г АРТ с 5,4 г гидроксида кобальта (II) в 210 мл воды были помещены в стеклянном реакционном сосуде емкостью 500 мл. Суспензия была перемешана при 250 об/мин и нагрета до кипения. Время нагревания от комнатной температуры до точки кипения составило 16 мин. По истечении 2 мин кипения порошок был отфильтрован и высушен. РДА показывает полное превращение АРТ в соль вольфрамата кобальта.

Пример 3.

70 г АРТ с 5,4 г гидроксида кобальта (II) в 210 мл воды были помещены в стеклянном реакционном сосуде емкостью 500 мл. Суспензия была перемешана при 250 об/мин. Перемешанная суспензия была оставлена для проведения реакции в течение 90 ч при комнатной температуре. После реакции порошок был отделен центрифугированием, промыт этанолом и высушен при 80°C в течение 2 дней. РДА показал полное превращение АРТ в соль вольфрамата кобальта.

Пример 4.

70 г АРТ с 5,4 г гидроксида кобальта (II) в 210 мл воды были помещены в стеклянном реакционном сосуде емкостью 500 мл. Суспензия была перемешана при 250 об/мин и нагрета до кипения. Время нагревания от комнатной температуры до точки кипения составило 16 мин. По истечении 2 мин кипения суспензия была оставлена для охлаждения при комнатной температуре. В суспензию были добавлены и растворены в растворе 0,53 г ванадата аммония (NH_4VO_3). Были добавлены 32 г ацетата аммония (NH_4Ac) и ванадат аммония был осажден в порошок вольфрамата кобальта. Соль Co-W-V была отфильтрована и просушена при 80°C в течение ночи.

Пример 5.

70 г АРТ с 5,41 г гидроксида кобальта (II) и 0,34 г оксида хрома (III (Cr_2O_3) в 210 мл воды были помещены в стеклянном реакционном сосуде емкостью 500 мл. Суспензия была перемешана при 250 об/мин и нагрета до точки кипения (101 °C). Время нагревания от комнатной температуры до точки кипения составило 16 мин. Температура точки кипения поддерживалась в течение 12 ч. Порошок Co-W-Cr был отфильтрован и просушен при 80°C в течение ночи.

Пример 6.

В реакционный сосуд были загружены АРТ (1705 г) и гидрохлорид кобальта (122,4 г). Была добавлена вода (5115 мл) и смесь перемешана при 270 об/мин. Реакционный сосуд был нагрет и смесь начала кипеть через 1 ч. Температура составила 101±2°C. Реакция продолжалась в течение 2 ч, после чего суспензия была отфильтрована. Мокрый порошок был промыт этанолом и высушен в течение ночи при температуре 100°C. Конечный материал после восстановления и цементации содержал 6% Co и 93,6% WC.

Пример 7.

В реакционный сосуд были загружены АРТ (1800 г) и гидрохлорид кобальта (75,09 г). Была добавлена вода (5400 мл) и смесь была перемешана вначале при 270 об/мин и при 240 об/мин, когда раствор начал кипеть. Реакционный сосуд был нагрет и смесь начала кипеть через 1 ч. Температура суспензии составила 101±2°C. Реакция продолжалась в течение 2 ч, после чего суспензия была отфильтрована. Мокрый порошок был промыт этанолом и высушен в течение ночи при температуре 100°C. Конечный материал после восстановления, цементации и спекания содержал 3,7% Co и 96,3% WC.

Пример 8.

В реакционный сосуд были загружены АРТ (1703 г) и гидрохлорид кобальта (223,75 г). Была добавлена вода (5100 мл) и смесь была перемешана при 270 об/мин. Реакционный сосуд был нагрет и температура через 50 мин достигла 90°C и поддерживалась равной 90±2 °C. Реакция продолжалась в течение 2 ч, после чего суспензия была отфильтрована. Мокрый порошок был промыт этанолом и высушен при температуре 100°C. Конечный материал после восстановления, цементации и спекания содержал 10% Co и 90% WC.

Пример 9.

1,16 г $Cr(ClO_4)_3 \bullet 6H_2O$, 50,00 г АРТ и 3,75 г $Co(OH)_2$ были смешаны со 150 мл воды и нагреты при 90°C в течение 2 ч. Порошок был отфильтрован и высушен при 100°C.

RU 2130822 C1

RU 2130822 C1

Пример 10.

50,03 г АРТ и 3,76 г $Co(OH)_2$ были смешаны со 150 мл воды и нагреты при температуре 90°С. В суспензию через 1,5 ч были добавлены 1,17 г $Cr(ClO_4)_3 \bullet 6H_2O$. Порошок, содержащий W-Co-Cr, был отфильтрован через 0,5 ч и высушен при 100 °С.

Пример 11.

В реакционный сосуд были загружены 3,74 г $Co(OH)_2$, 51,00 г АРТ и 150 мл воды. Суспензия была перемешана и нагревалась в течение 1,5 ч при 90°С. При перемешивании были добавлены 0,38 г VCl_3, находящиеся в суспензии в 20 мл воды. Порошок, содержащий W-Co-Cr, был отфильтрован через 0,5 ч и высушен при 100°С.

Пример 12.

В реакционный сосуд были загружены 3,69 г $Ni(OH)_2$, 50,15 г АРТ и 150 мл воды. Суспензия была перемешана и нагревалась в течение 4 ч при 90°С. Порошок, содержащий W-Ni. был отфильтрован и высушен при 100 °С.

Пример 13.

В реакционный сосуд были загружены 3,89 г $Ni(OH)_2$, 52,67 г АРТ, 1,6 мл концентрированной уксусной кислоты и 158 мл воды. Суспензия была перемешана и нагревалась в течение приблизительно 5 ч при 90°С. Порошок, содержащий W-Ni, был отфильтрован и высушен при 100°С.

Пример 14.

Была образована суспензия 3,87 г $Co(OH)_2$ и 49,98 г АРТ в смеси вода-этанол (80/20). Суспензия нагревалась при 66 °С в течение 3 ч. Порошок, содержащий W-Co, был отфильтрован и высушен при 100°С.

Формула изобретения:

1. Способ приготовления порошков твердых металлов, содержащих вольфрам и кобальт и/или никель, отличающийся тем, что паравольфрамат аммония и основную соль кобальта и/или никеля смешивают с водой, суспензию перемешивают для возникновения реакции в диапазоне температур от комнатной до точки кипения раствора, выпадающий из раствора осадок высушивают и восстанавливают до металлического порошка.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанной основной солью кобальта и/или никеля является гидроксид.

3. Способ по п.1или 2, отличающийся тем, что в суспензию дополнительно добавляют по крайней мере одну соль переходного металла, отличающегося от Co, Ni или W.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что указанной солью переходного металла является соль V, Cr и/или Mo.

5. Способ по одному из пп.1 - 4, отличающийся тем, что металлический порошок цементируют для образования порошка, содержащего WC, кобальт и/или никель.

RU 2130822 C1

RU 2130822 C1