



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007138445/02, 18.10.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.10.2007

(45) Опубликовано: 20.03.2009 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 1115810 A, 09.05.1989. SU 165547 A,
12.10.1964. RU 2301133 C1, 20.06.2007. SU
481540 A, 25.08.1975. US 5919428 A,
06.07.1999. GB 1313845 A, 18.04.1973.

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский пр-кт, 49, Институт
металлургии и материаловедения им. А.А.
Байкова РАН

(72) Автор(ы):

Благовещенский Юрий Вячеславович (RU),
Алексеев Николай Васильевич (RU),
Самохин Андрей Владимирович (RU),
Мельник Юрий Иванович (RU),
Цветков Юрий Владимирович (RU),
Корнев Сергей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова РАН (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии и может быть использовано для получения монокарбида вольфрама различной дисперсности, используемых в производстве твердосплавных материалов на основе карбида вольфрама. В плазменном реакторе восстанавливают кислородсодержащие соединения вольфрама углеводородами с использованием плазмы электрического разряда с получением смеси нанопорошков, состоящей из WC, WC₂, вольфрама и свободного углерода с содержанием общего углерода 5,5-7,0 мас.% и удельной поверхностью 15-60 м²/г. Смесь усредняют по содержанию углерода путем

смешивания партий полученных нанопорошков с обеспечением содержания общего углерода в смеси в количестве 6,2-6,5 мас.% и проводят термообработку порошковой смеси в присутствии водорода при температуре 850-1300°C с получением порошка на основе WC. Полученный порошок имеет гексагональную кристаллическую структуру и широкий диапазон среднего размера частиц от 0,03 до 1 мкм. В реактор дополнительно подают соединения металлов, выбранных из группы V, Cr, Nb, Ta, в количестве 0,1-3,0 мас.%, с получением соответствующих карбидов, являющихся ингибиторами роста зерна при компактировании твердых сплавов на основе карбида вольфрама. 1 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 349 424** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

B22F 9/22 (2006.01)

C01B 31/34 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007138445/02, 18.10.2007**

(24) Effective date for property rights: **18.10.2007**

(45) Date of publication: **20.03.2009 Bull. 8**

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Institut
metallurgii i materialovedenija im. A.A. Bajkova RAN**

(72) Inventor(s):

**Blagoveshchenskij Jurij Vjacheslavovich (RU),
Aleksseev Nikolaj Vasil'evich (RU),
Samokhin Andrej Vladimirovich (RU),
Mel'nik Jurij Ivanovich (RU),
Tsvetkov Jurij Vladimirovich (RU),
Kornev Sergej Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut metallurgii i materialovedenija im.
A.A. Bajkova RAN (RU)**

(54) METHOD OF POWDER RECEIVING ON BASIS OF TUNGSTEN CARBIDE

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention concerns powder metallurgy. In plasma reactor there are reduced oxygen-containing compound of tungsten by hydrocarbon with usage of electric discharge plasma with receiving of nano-powders mixture, containing of WC, WC₂, tungsten and free carbon with content of total carbon 5.5 - 7.0 wt % and specific surface area 15 -60 m²/g. Mixture is averaged by carbon content of carbon by means of blending of received nano-powders batches with providing of total carbon content in the mixture in amount 6.2 - 6.5 wt % and it is implemented heat processing of powder composition in the

presence of hydrogen at the temperature 850 - 1300°C with receiving of powder on the basis of WC. Received powder allows hexagonal crystal structure and wide range of particles medium-size from 0.03 till 1 micrometer. Into reactor it is additionally fed metal compounds, chosen from the group V, Cr, Nb, Ta, in amount 0.1 - 3.0 wt % with receiving of proper carbides, which are grain growth inhibitor at compaction of hard alloys on the basis of tungsten carbide.

EFFECT: it can be used for receiving of tungsten monocarbide of different dispersity, used in production of hard alloys on the basis of tungsten carbide.

2 cl, 3 ex

Изобретение относится к порошковой металлургии и может быть использовано для получения порошков монокарбида вольфрама различной дисперсности, включая и нанопорошки, используемых в производстве твердосплавных материалов на основе карбида вольфрама.

Известен способ получения порошка карбида вольфрама из порошков вольфрама и углерода в трубчатой электрической печи. Карбидизация протекает при температуре от 1200 до 1500°C [Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов, 2 изд., М., 1976]. К недостаткам процесса следует отнести низкую производительность и невозможность получения порошков с размером частиц менее 1 мкм.

Высокодисперсные порошки карбида вольфрама с размерами частиц 30-100 нм получают, используя водорастворимые металлоорганические соединения, содержащие вольфрам, с последующей их термической обработкой в инертной или карбидизирующей газовой среде [Патент РФ 2207320 Россия]. Недостаток способа - необходимость использования в качестве вольфрамового сырья дорогостоящих металлоорганических соединений.

Наноразмерные частицы карбида вольфрама формируются при управляемых одновременно протекающих реакциях восстановления и карбидизации газовым восстановителем-карбидизатором, предпочтительно смесью водорода и монооксида углерода, при медленном повышении температуры с контролируемой скоростью [Патент US 5919428]. К недостаткам процесса относится сложность его осуществления и управления, обусловленная необходимостью использования смесового газового восстановителя-карбидизатора и тонкого регулирования температуры. Способ не позволяет получать порошок карбида вольфрама с размером частиц, выходящим за пределы наноразмерной области.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения ультрадисперсного высокочистого порошка карбида вольфрама [Патент JP 1115810]. Ультрадисперсный порошок карбида вольфрама предложено получать при взаимодействии порошка оксида или карбонила вольфрама с размером частиц 1-20 мкм со смесью водорода и углеводорода в потоке аргоновой высокочастотной плазмы. Продукты высокотемпературной реакции подвергаются интенсивной закалке за счет ввода водорода или аммиака. Полученный продукт состоит из нанопорошка карбида вольфрама кубической кристаллической структуры с размером частиц не более 0.03 мкм и имеет чистоту 99.9%.

К недостаткам способа относится:

1. Получаемый карбид вольфрама имеет кубическую кристаллическую структуру, что делает его непригодным для применения в производстве твердых сплавов, которое является основным потребителем карбида вольфрама.

2. Процесс проводится с использованием вакуума, что усложняет аппаратное оформление.

3. В процессе могут быть получены только порошки, состоящие из частиц с размером не более 0.03 мкм, что может ограничивать область применения получаемого продукта.

Техническим результатом изобретения является обеспечение получения порошка карбида вольфрама с гексагональной структурой при возможности изменения среднего размера частиц в широком диапазоне от 0.03 до 1 мкм.

Технический результат достигается тем, что в способе получения порошка на основе карбида вольфрама (WC), включающем восстановление в плазменном реакторе кислородсодержащих соединений вольфрама углеводородами с использованием плазмы электрического разряда, восстановление в реакторе осуществляют с получением смеси нанопорошков, состоящей из WC, WC₂, вольфрама и свободного углерода с содержанием общего углерода 5,5-7,0 мас.% и удельной поверхностью 15-60 м²/г, усредняют ее по содержанию углерода путем смешивания партий полученных нанопорошков с обеспечением содержания общего углерода в смеси в количестве 6,2-6,5 мас.% и проводят

термообработку порошковой смеси в присутствии водорода при температуре 850-1300°C с получением порошка на основе WC.

Порошки, получаемые при синтезе в термической плазме, могут содержать также карбиды и металлы из группы V, Cr, Nb, Ta при их содержании 0.1-3 массовых %.

5 Отличительными особенностями и преимуществами процесса является: проведение первой стадии в термической плазме позволяет использовать традиционное вольфрамовое сырье (триоксид вольфрама, вольфраматы аммония, вольфрамовую кислоту) и получать первичный продукт в виде нанопорошка с удельной поверхностью 15-60 м²/г, при этом процесс реализуется при давлении порядка атмосферного без использования вакуума, что упрощает аппаратную схему;

усреднение содержания углерода при смешении отдельных партий первичного продукта упрощает управление первой стадией процесса и в дальнейшем обеспечивает получение конечного продукта - гексагонального монокарбида вольфрама с минимальным содержанием примесей свободного углерода и низших карбидов вольфрама;

15 термообработка первичного продукта позволяет получать монокарбид вольфрама с гексагональной кристаллической структурой и средним размером частиц, регулируемым в широком диапазоне 0.03-3 мкм, что позволяет получать как нанопорошки, так и порошки субмикронных и микронных размеров.

Предлагаемый процесс реализуется следующим образом.

20 Исходный порошок оксидных соединений вольфрама - триоксид вольфрама, вольфрамат аммония, вольфрамовая кислота, имеющий размер частиц менее 40 мкм, вводится в поток термической плазмы. Использование более крупных исходных порошков нежелательно, т.к. при этом не будет обеспечиваться полная переработка исходного сырья в плазменном потоке. Для генерации плазмы используется электрический разряд - дуговой, высокочастотный, сверхвысокочастотный. В качестве плазмообразующего газа используется водород или его смесь с азотом или аргоном. Температура термической плазмы на выходе из плазменного генератора должна быть не менее 3000 К для обеспечения перевода исходного сырья в газовую фазу и диссоциации вводимых углеводородов. Исходный порошок соединений вольфрама подается в плазменный поток транспортирующим газом - газообразными углеводородами или их смесями с азотом, аргоном или водородом.

Реагирующая смесь поступает в реактор, где происходит образование многокомпонентного нанопорошка, содержащего W, W₂C, WC_{1-x}, WC и C, причем преобладающими являются карбидные фазы, содержание которых составляет не менее 75%. Удельная поверхность нанопорошка находится в диапазоне 15-60 м²/г, и ее величина определяется параметрами процесса и требованиями к конечному продукту. Из порошка с удельной поверхностью менее 15 м²/г при термообработки будет невозможно получать целевой монокарбид вольфрама в виде нанопорошка, а получение порошка с удельной поверхностью более 60 м²/г нецелесообразно из-за высоких энергозатрат в плазменном процессе.

40 К исходному вольфрамовому сырью могут быть добавлены оксидные соединения металлов V, Cr, Nb, Ta, содержание которых по металлу может находиться в диапазоне 0,1-3% по отношению к исходному вольфраму. Назначение этих добавок металлов - обеспечить присутствие карбидов указанных металлов (VC, Cr₃C₂, NbC, TaC) в целевом продукте - порошке гексагонального монокарбида вольфрама. Дополнительно вводимые карбиды являются ингибиторами роста зерна при компактировании твердых сплавов на основе карбида вольфрама, что позволяет получать наноструктурные твердые сплавы с повышенными физико-механическими характеристиками. Диапазон содержания карбидов - ингибиторов - соответствует величинам, полученным в известных к настоящему времени экспериментальных исследованиях.

Партии порошков, получаемые в плазменном процессе в разное время, могут иметь различия в содержании общего углерода за счет случайных флуктуации параметров плазменного процесса. Различие в содержании общего углерода имеют порошки,

собираемые из различных узлов плазменной установки - реактора и фильтра. Это различие может составлять 0.3-0.5 мас.%, что делает необходимой операцию осреднения получаемого промежуточного продукта. Целевой продукт - монокарбид вольфрама WC - является химическим соединением постоянного состава, имеющим очень узкую области

5 гомогенности, поэтому общее содержание углерода в промежуточной многокомпонентной системе W - C должно быть равным или несколько превышать стехиометрическое содержание углерода в монокарбиде WC.

Для обеспечения постоянного заданного содержания углерода в промежуточном продукте, поступающего в дальнейшем на карбидизацию в условиях термообработки,

10 отдельные партии порошка смешиваются в пропорции, при которой итоговое содержание общего углерода в смеси составляет 6.2-6.5%. Незначительное превышение содержания углерода по сравнению со стехиометрическим обусловлено присутствием некоторого количества кислородсодержащих соединений в порошке. При последующей

15 термообработке эти кислородсодержащие соединения вступают в химическую реакцию с углеродом, приводя к уменьшению его количества. Это уменьшение обычно находится в пределах 0.1-0.35%.

Смешение партий полученного нанопорошка может производиться в порошковых смесителях, например в различного типа мельницах.

Усредненная смесь полученного многокомпонентного нанопорошка подвергается

20 термообработке, при которой происходит полная карбидизация с получением чистого порошка гексагонального монокарбида вольфрама WC. Термообработка может быть реализована в электропечах, например, трубчатого типа, которые используются в настоящее время в твердосплавном производстве. Термообработка проводится в водороде или в смесях водорода с аргоном или азотом при температуре в диапазоне 850-1300°C.

25 Значения температуры и продолжительности термообработки определяются требованиями к размеру частиц получаемого монокарбида вольфрама. Для получения порошка, состоящего из наноразмерных частиц, термообработка должно проводиться при температуре не более 1000°C, а для получения порошков с микронными частицами температура может быть повышена до 1200-1300°C. Более высокая температура

30 термообработки нецелесообразна в связи с увеличением энергозатрат и значительным увеличением размера частиц целевого порошка монокарбида вольфрама, а термообработка при температуре ниже 850°C не обеспечивает полного превращения промежуточного продукта в гексагональный монокарбид вольфрама.

Способ реализуется следующим образом.

35 Пример 1.

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в плазменном генераторе смеси водород (50 об.%) - азот (50 об.%), смесью транспортирующих газов пропана и азота вводится порошок триоксида вольфрама с размером частиц <40 мкм. В результате

40 химических реакций в плазме и последующей конденсации из газовой фазы происходит образование многокомпонентного нанопорошка, содержащего W, W₂C, WC_{1-x}, WC и C. Нанопорошок осаждается на внутренней водоохлаждаемой поверхности плазменного реактора, а также выносится газовым потоком в фильтр. Из реактора выгружается нанопорошок с удельной поверхностью 15 м²/г, содержащий 6.1 мас.% общего углерода, порошок, выгружаемый из фильтра содержит 6.7 мас.% общего углерода.

45 Порошки смешиваются в соотношении 2:1 по массе, в результате получается смесь с содержанием углерода 6.3 мас.%.

Смесь подвергается термообработке в среде водорода при температуре 1300°C, после которой образуется однофазный порошок гексагонального монокарбида вольфрама со

50 средним размером частиц 1 мкм.

Пример 2.

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в электродуговом плазмотроне постоянного тока при нагреве водорода, транспортирующим газом - смесью пропана с аргоном - вводится порошок паравольфрамата аммония с размером частиц <40 мкм. В

результате химических реакций в плазме и последующей конденсации из газовой фазы происходит образование многокомпонентного нанопорошка, содержащего WC_{1-x} , W_2C , W , C . Нанопорошок осаждается на внутренней водоохлаждаемой поверхности плазменного реактора, а также выносится газовым потоком в фильтр.

5 После первого часа работы из реактора выгружается нанопорошок с удельной поверхностью $30 \text{ м}^2/\text{г}$, содержащий 6.1 мас.% общего углерода, после второго часа работы выгруженный из реактора нанопорошок содержит 6.2 мас.% общего углерода. Порошок, выгружаемый из фильтра после первого часа работы, содержит 6.7 мас.% общего углерода, выгружаемый после второго часа, - 6.8 мас.% общего углерода.

10 Четыре порции полученных порошков смешиваются в соотношении 2:2:1:1 по массе, в результате чего получается смесь с содержанием углерода 6.35 мас.%.

Смесь подвергается термообработке в среде водорода при температуре 980°C , в результате которой образуется однофазный порошок гексагонального монокарбида вольфрама со средним размером частиц 60 нм.

15 Пример 3.

В поток термической плазмы, получаемой при нагреве в плазменном генераторе смеси водород (50 об.%) - аргон (50 об.%), смесью транспортирующих газов метана и аргона вводится смесь порошков триоксида вольфрама WO_3 и оксида ванадия V_2O_5 при массовом соотношении $V/W=0.01$ и размере частиц $<40 \text{ мкм}$. В результате химических реакций в
20 плазме и последующей конденсации из газовой фазы происходит образование многокомпонентного нанопорошка, содержащего WC_{1-x} , W_2C , W , C с присутствием соединений V . Нанопорошок осаждается на внутренней водоохлаждаемой поверхности плазменного реактора, а также выносится газовым потоком в фильтр. Из реактора выгружается нанопорошок с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$, содержащий 6,3 мас.%
25 общего углерода, порошок, выгружаемый из фильтра, содержит 6,8 мас.% общего углерода. Порошки смешиваются в соотношении 2.5:1 по массе, в результате получается смесь с содержанием углерода 6.44 мас.%.

Смесь подвергается термообработке в среде водорода при температуре 980°C , в результате которой образуется однофазный порошок гексагонального монокарбида
30 вольфрама со средним размером частиц 30 нм.

Формула изобретения

1. Способ получения порошка на основе карбида вольфрама (WC), включающий восстановление в плазменном реакторе кислородсодержащих соединений вольфрама
35 углеводородами с использованием плазмы электрического разряда, отличающийся тем, что восстановление в реакторе осуществляют с получением смеси нанопорошков, состоящей из WC , WC_2 , вольфрама и свободного углерода с содержанием общего углерода 5,5-7,0 мас.% и удельной поверхностью $15-60 \text{ м}^2/\text{г}$, усредняют ее по содержанию
40 углерода путем смешивания партий полученных нанопорошков с обеспечением содержания общего углерода в смеси в количестве 6,2-6,5 мас.% и проводят термообработку порошковой смеси в присутствии водорода при температуре $850-1300^\circ\text{C}$ с получением порошка на основе WC .

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в реактор дополнительно подают соединения
45 металлов, выбранных из группы V , Cr , Nb , Ta , в количестве 0,1-3,0 мас.%.