



(51) МПК
C01B 31/34 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009131095/05, 14.08.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 14.08.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.08.2009

(45) Опубликовано: 20.05.2011 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: CN 101181690 A, 21.05.2008. RU 2179950 C2, 27.02.2002. RU 2207320 C1, 27.06.2003. RU 2200128 C2, 10.03.2003. WO 2001042135 A1, 14.06.2001. US 7514061 B2, 07.04.2009. CN 1943926 A, 11.04.2007. CN 1834010 A, 20.09.2006.

Адрес для переписки:

620041, г.Екатеринбург, ГСП-145, ул.
 Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН,
 патентный отдел

(72) Автор(ы):

Швейкин Геннадий Петрович (RU),
 Николаенко Ирина Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт химии твердого тела Уральского
 Отделения Российской академии наук (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРА-НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА КАРБИДА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в порошковой металлургии. Ультрананодисперсный порошок оксида или смеси оксидов вольфрама или кобальта получают путем нейтрализации водного раствора соответствующей неорганической соли или солей в присутствии сажи, предварительно введенной в раствор в количестве MeO:C=1:(2-

5) в пересчете на оксид или на смесь оксидов WO₃ и/или Co₃O₄. Карбидизацию осуществляют путем обработки микроволновым излучением с частотой 2450÷3000 МГц при мощности 700-1200 Вт. Изобретение позволяет получать порошки карбидов вольфрама и кобальта с удельной поверхностью до 6,93 м²/г и размером частиц 100-400 нм. 1 з.п. ф-лы, 3 ил.

RU 2 418 742 C2

RU 2 418 742 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C01B 31/34 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009131095/05, 14.08.2009**

(24) Effective date for property rights:
14.08.2009

Priority:

(22) Date of filing: **14.08.2009**

(45) Date of publication: **20.05.2011 Bull. 14**

Mail address:

**620041, g.Ekaterinburg, GSP-145, ul.
Pervomajskaja, 91, IKhTT UrO RAN, patentnyj
otdel**

(72) Inventor(s):

**Shvejkin Gennadij Petrovich (RU),
Nikolaenko Irina Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut khimii tverdogo tela Ural'skogo
Otdelenija Rossijskoj akademii nauk (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING ULTRA-NANO-DISPERSED POWDER OF CARBIDE

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention may be used in powder metallurgy. Proposed powder of oxide or mix of oxides of tungsten or cobalt is produced by neutralising water solution of appropriate inorganic salt or salts in the presence of black pre-added to solution in amount of MeO : C = 1 : (2-5) in terms of

oxide or mix of oxides WO_3 and/or Co_3O_4 . Conversion into tungsten-carbide is performed by microwave radiation with frequency of 2450-3000 MHz at 700-1200 W.

EFFECT: production of tungsten and cobalt carbide powders with specific surface approximating to $6,93 \text{ m}^2/\text{g}$ and particle size of 100-400 nm.

2 cl, 3 dwg, 2 ex

RU 2 418 742 C2

RU 2 418 742 C2

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к способам получения ультрадисперсных порошковых материалов на основе карбидов вольфрама.

5 Известен способ получения высокодисперсного карбида вольфрама или смеси карбида вольфрама и кобальта, в котором используют металлоорганическую смесь на основе водорастворимой органики, температура разложения которой ниже или равна температуре ее возгонки, при этом сушку проводят с частичным разложением органической составляющей и образованием структуры низших карбидов вольфрама, 10 а последующую их карбидизацию до монокарбида ведут как за счет углерода, содержащегося в органике, так и с использованием углерода из внешнего источника, в качестве которого может быть использован монооксид углерода (Патент RU 2207320, МКИ C01B 31/34, 2003 г.).

15 Недостатком известного способа является получение конечного продукта в виде спека-губчатой массы, состоящей из частиц карбида вольфрама размером 0,1-0,03 мм. Кроме того, аппаратурное оформление процесса достаточно сложное, поскольку карбидизация идет в токе монооксида углерода.

Наиболее близким к предлагаемому способу является способ получения порошка 20 карбида вольфрама, включающий растворение по крайней мере одной органической или неорганической соли металла, взятого из группы IV, V или VI периодической системы, предпочтительно Cr, V, Mo, W, в по крайней мере одном полярном растворителе, добавление оксида вольфрама в полученный раствор, испарение растворителя, обработку полученного порошка в восстановительной атмосфере, 25 смешивание с углеродом и последующую карбидизацию, в результате получают карбид вольфрама с размером частиц субмикронной величины (патент US №7514061, МКИ C01B 31/34, 2009 г.) (прототип).

30 Недостатком известного способа является сложность процесса, обусловленная наличием операций растворения, выпаривания, смешения-помола, восстановления.

Перед авторами стояла задача разработать способ получения ультра- нанодисперсного порошка карбида вольфрама или смеси карбида вольфрама и сложного карбида вольфрама и кобальта с высокой удельной поверхностью для 35 применения их в качестве прекурсоров в производстве вольфрамовых сплавов.

40 Перед авторами стояла задача разработать способ получения ультра- нанодисперсного порошка карбида вольфрама или смеси карбида вольфрама и сложного карбида вольфрама и кобальта с высокой удельной поверхностью для применения их в качестве прекурсоров в производстве вольфрамовых сплавов.

45 Поставленная задача решена в предлагаемом способе получения ультра- нанодисперсного порошка, карбида или смеси карбидов вольфрама или кобальта, включающем получение ультра-нанодисперсного порошка соответствующего оксида или смеси оксидов и их последующую карбидизацию, в котором ультра- нанодисперсный порошок соответствующего оксида или смеси оксидов получают 50 путем нейтрализации водного раствора соответствующей неорганической соли или солей в присутствии сажи, предварительно введенной в раствор в количестве $MeO:C=1:(2\div 5)$ в пересчете на оксид или смесь оксидов WO_3 и/или Co_3O_4 , и карбидизацию осуществляют путем обработки микроволновым излучением с частотой 2450÷3000 МГц при мощности 700-1200 Вт.

При этом в раствор могут вводить сажу в количестве $Co_3O_4:C=1:3$ в пересчете на Co_3O_4 .

В настоящее время не известен способ получения порошков карбидов, например

вольфрама, путем нейтрализации раствора неорганической соли или солей в присутствии сажи, предварительно введенной в раствор в определенном количестве, и осуществления карбидизации путем обработки микроволновым излучением с частотой 2450÷3000 МГц при мощности 700-1200 Вт.

5 В результате исследований установлено, что свежесажженные вольфрамовая кислота и гидроксид кобальта хорошо поглощают электромагнитную энергию и способны к саморазогреву до определенных температур. В результате термолиза происходит испарение свободной и гидратированной влаги с формированием оксидной фазы, в случае вольфрама WO_3 орторомбической модификации, в случае кобальта Co_3O_4 кубической структуры, а при более высоких температурах процесс протекает с образованием гексагонального карбида вольфрама или сложных карбидов вольфрама и кобальта Co_3W_3C , Co_6W_6C .

15 Предлагаемый способ позволяет получать ультра-нанодисперсный порошковый карбид вольфрама или смесь карбида вольфрама и сложного карбида вольфрама и кобальта, которые являются прекурсорами для производства сплавов.

В случае получения смеси карбида вольфрама и сложного карбида вольфрама и кобальта стадия нейтрализации с получением свежесажженных вольфрамовой кислоты и гидроксида кобальта возможна либо нейтрализацией вольфрамата аммония или натрия соляной кислотой до pH 0-2, а кислого раствора кобальта водным раствором аммиака или гидроксидом натрия до pH 10-11 и далее их смешение, либо одновременную нейтрализацию вольфрамата аммония (натрия) кислым раствором кобальта до pH в диапазоне 6-7. Рассчитанное количество сажи вводят в исходные 25 растворы до стадии нейтрализации.

Вводимое количество кобальта рассчитывают в зависимости от химического состава сплава, который в дальнейшем необходимо получить. Как показывает производственная практика, содержание кобальта в сплаве находится в диапазоне 8-30 12 мас.% от WC.

В результате исследований было установлено, что свежесажженные осадки вольфрамовой кислоты имеют моноклинную микроструктуру (фиг. 1a), при этом удельная поверхность в зависимости от содержания сажи может меняться в диапазоне от 35 до 65 м²/г. После сушки не выше 150°C происходит разрушение вольфрамовой кислоты до ее оксигидрата $WO_3 \cdot H_2O$ моноклинной модификации (фиг. 1b).

Как показали исследования, при нагреве с использованием микроволнового излучения выше 300°C начинает формироваться оксид вольфрама орторомбической структуры или (в случае получения сложного оксида) наряду с формированием оксида вольфрама формируется и оксид кобальта кубической модификации, а при достижении 800°C и выдержке 30 минут получают однофазный оксид вольфрама орторомбической модификации или оксид вольфрама орторомбической модификации и оксид кобальта кубической модификации (фиг. 1c). Величина удельной поверхности порошков в зависимости от температуры и времени выдержки снижается до 20-30 м²/г с размером частиц менее 300 нм агломерированных в более крупные агломераты до 1 мкм. Необходимо отметить высокую скорость термолиза гидратов вольфрама и кобальта в электромагнитном поле с образованием в качестве промежуточного продукта соответствующих оксидов. Затем температуру повышают до 1000°C и выдерживают в течение 15-30 минут. При этом, если на первой стадии тонкодисперсную ацетиленовую сажу с удельной поверхностью 18-20 м²/г используют для формирования ультра-наночастиц промежуточных продуктов, то на второй стадии ее используют в качестве источника углерода. Способ осуществляют в

муфельной микроволновой печи фирмы Amana HDC 5212. В результате получают карбид вольфрама гексагональной структуры (фиг.1d) с удельной поверхностью 3,94 м²/г (микроструктура и размер частиц карбида вольфрама приведены на фиг.2a, b).

В случае использования в качестве исходных вольфрамата аммония или натрия и кислого раствора кобальта получают сложные оксиды вольфрама и кобальта - тройные фазы $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (см. фиг.3).

Использование сажи способствует снижению размера формируемых частиц на стадии нейтрализации, повышению температуры саморазогрева гидратных соединений вольфрама и кобальта, а также увеличению удельной поверхности получаемых порошков.

При помещении гидратов металлов в микроволновое электромагнитное поле происходит распад гидратов, формирование оксидов в форме кристаллизационных солей в качестве промежуточного продукта, затем их карбидизация, при этом практически сохраняется ультрадисперсный размер частиц, а также отсутствует спекание их наружной части.

Таким образом, в результате проведенных авторами исследований установлено, что свежесажженные вольфрамовая кислота и гидроксид кобальта обладают хорошей поглощающей способностью электромагнитного излучения и путем саморазогрева могут разогреваться до температур 200-800°C, образуя оксидные фазы, а при дальнейшем повышении температуры выше 1000°C - карбидные фазы.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом.

Берут раствор вольфрамата аммония (натрия), к которому добавляют рассчитанное количество сажи и нейтрализуют соляной кислотой до pH среды 0-2 или, кроме того, еще и азотнокислый кобальт нейтрализуют гидроксидом аммония (натрия) до pH среды 10-12, тоже предварительно введя необходимое количество сажи. Затем удаляют примесные соли водой и отделяют полученные осадки. Далее осадки подвергают обработке микроволновым излучением с частотой 2450÷3000 МГц при мощности 700-1200 Вт при температуре, обусловленной саморазогревом вещества.

Предлагаемый способ был опробован на микроволновой муфельной печи фирмы Amana HDC 5212 мощностью 2100 Вт и частотой 2,45÷3,00 ГГц с двенадцатью ступенями разогрева.

Пример 1.

Берут 600 мл раствора вольфрамата аммония с концентрацией 38 г/л (W). В раствор соляной кислоты 200 мл с концентрацией 18% вводят сажу, рассчитанную на оксид вольфрама, в соотношении $\text{WO}_3:\text{C}=1\div 4$ в количестве 5,95 г. Далее проводят нейтрализацию, раствор вольфрамата аммония постепенно вводят в раствор соляной кислоты при постоянном перемешивании до pH 0. В результате получают осадок черного цвета, состоящий из вольфрамовой кислоты и сажи, который подвергают сушке в сушильном шкафу при температуре 110°C. По данным рентгенофазового анализа полученный осадок состоит из вольфрамовой кислоты моноклинной модификации с удельной поверхностью 37,87 м²/г и сажи аморфной структуры с удельной поверхностью 20,0 м²/г с размером частиц 50-200 нм. Полученный свежесажженный осадок вольфрамовой кислоты и сажи в количестве 40 г помещают в кварцевый тигель с крышкой и в муфель микроволновой печи. Производят обработку осадка микроволновым излучением на частоте 2450 МГц и мощности 1200 Вт при температуре 700°C в течение 15 минут. По данным рентгенофазового анализа получают оксид вольфрама орторомбической модификации с удельной поверхностью 30 м²/г. Затем температуру повышают до 1000°C и выдерживают в

течение 15 минут. По данным рентгенофазового анализа получают карбид вольфрама гексагональной модификации с удельной поверхностью $4,94 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 100-400 нм.

Пример 2.

5 Берут 600 мл раствора вольфрамата аммония с концентрацией 38 г/л (W) и 200 мл азотнокислого водного раствора кобальта с концентрацией 12,5 г/л (Co) в пересчете на кобальт металлический 8% от общей массы. Рассчитывают необходимое количество сажи на оксид вольфрама и кобальта в соотношении $\text{WO}_3:\text{C}=1\div 4$ (5,95 г сажи) и $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{C}=1\div 2$ (0,28 г сажи). В раствор азотнокислого кобальта вводят общее количество сажи (6,23 г) и проводят нейтрализацию вольфраматом аммония при постоянно работающей мешалке, доводя pH раствора до величины 6,5. В результате получают осадок черного цвета, состоящий из вольфрамовой кислоты, гидроксида кобальта и сажи, который подвергают сушке в сушильном шкафу при температуре 15 110°C . Получают порошок, состоящий из вольфрамовой кислоты, гидроксида кобальта и сажи с удельной поверхностью $65 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 50-200 нм, который помещают в кварцевый тигель с крышкой и в муфель микроволновой печи. Производят обработку осадка микроволновым излучением на частоте 2450 МГц и мощности 1200 Вт при температуре 1000°C в течение 30 минут. В результате получают смесь карбида вольфрама гексагональной модификации (68%) и сложного карбида кобальта и вольфрама $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ (32%) с удельной поверхностью $6,93 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц менее 0,5 мкм.

25 Таким образом, авторами предлагается простой и надежный способ получения порошка карбида вольфрама, а также смеси карбида вольфрама и сложного карбида вольфрама и кобальта.

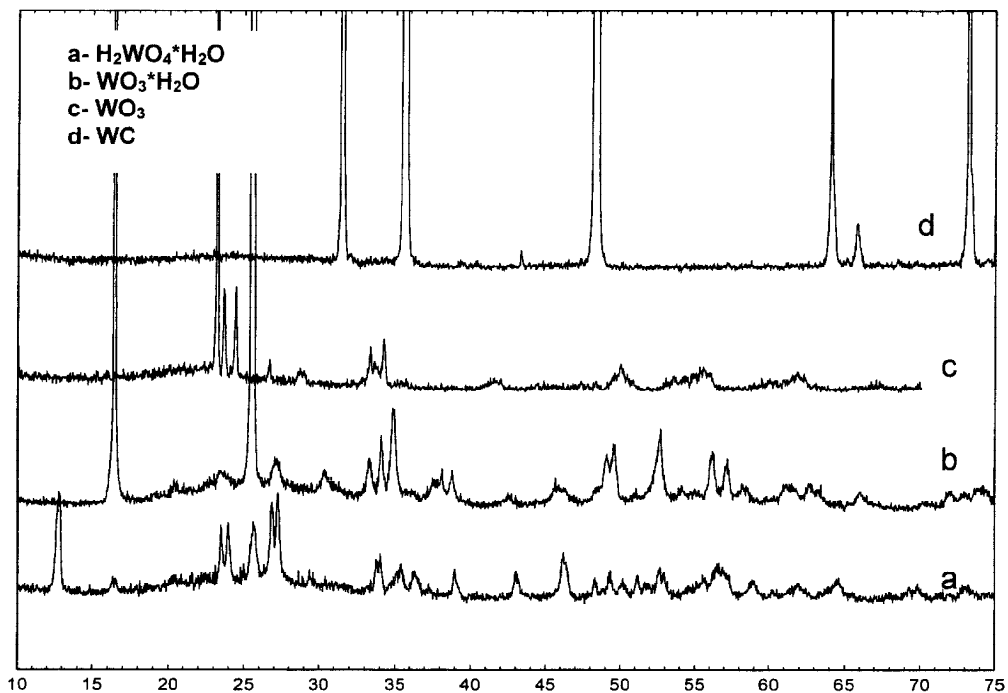
Формула изобретения

30 1. Способ получения ультра-нанодисперсного порошка карбида или смеси карбидов вольфрама или кобальта, включающий получение ультра-нанодисперсного порошка соответствующего оксида или смеси оксидов и их последующую карбидизацию, отличающийся тем, что ультра-нанодисперсный порошок соответствующего оксида или смеси оксидов получают путем нейтрализации водного 35 раствора соответствующей неорганической соли или солей в присутствии сажи, предварительно введенной в раствор в количестве $\text{MeO}:\text{C}=1:(2-5)$ в пересчете на оксид или на смесь оксидов WO_3 и/или Co_3O_4 , и карбидизацию осуществляют путем обработки микроволновым излучением с частотой $2450\div 3000 \text{ МГц}$ при мощности 700-40 1200 Вт.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в раствор вводят сажу в количестве $\text{Co}_3\text{O}_4:\text{C}=1:3$ в пересчете на Co_3O_4 .

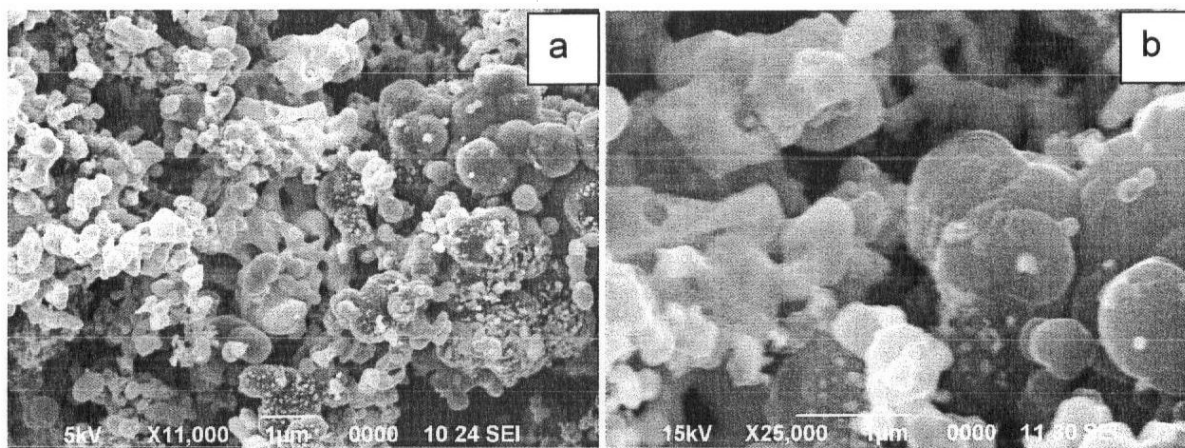
45

50



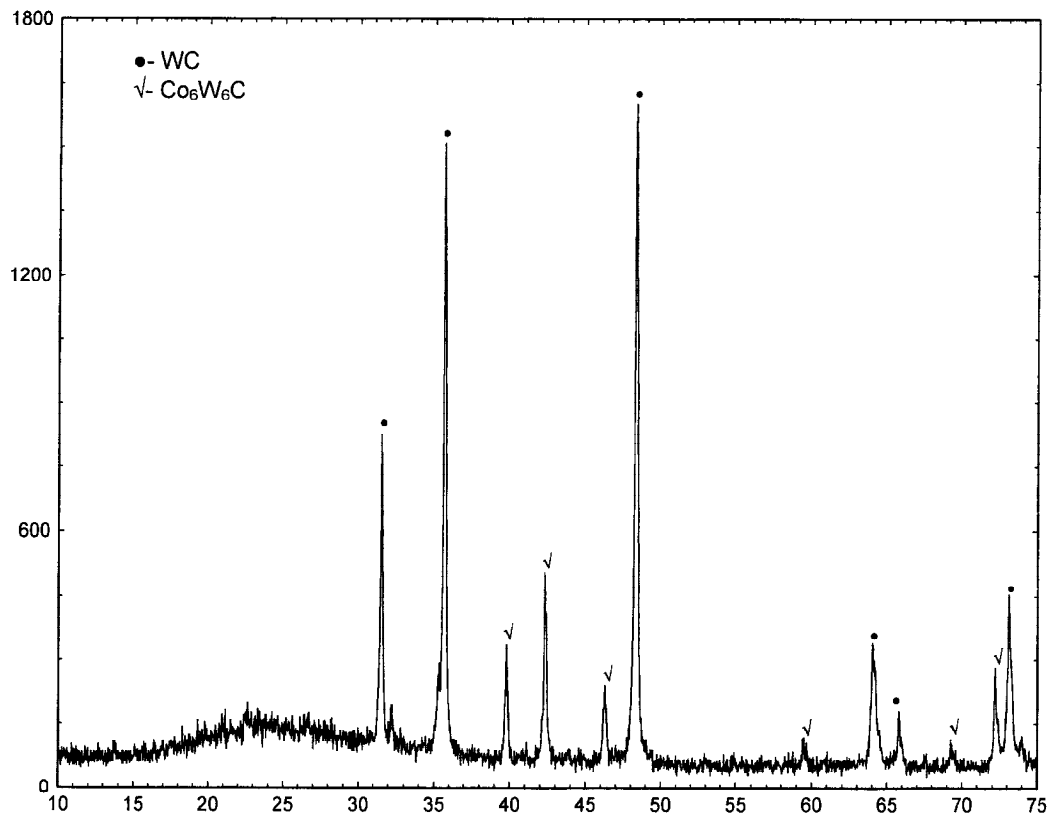
Дифрактограммы формирования оксида и карбида вольфрама.

Фиг. 1



Электронные изображения частиц WC (а) общий вид $\times 11000$, (б) $\times 25000$.
Снимки JEOL JSM 6390LA.

Фиг. 2

Дифрактограмма смеси WC и Co₆W₆C.

Фиг. 3