



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035147

(51)⁷ C01B 32/949; C22C 29/08

(13) B

(21) 1-2019-00789

(22) 04/09/2017

(86) PCT/EP2017/072114 04/09/2017

(87) WO2018/050474 22/03/2018

(30) 102016011096.1 15/09/2016 DE

(45) 25/04/2023 421

(43) 25/06/2019 375A

(73) H.C. STARCK TUNGSTEN GMBH (DE)

Landsberger Str. 98, 80339 Muenchen, Germany

(72) SAEUBERLICH, Tino (DE); CASPERS, Bernhard (DE); TAPPE, Tizian (DE).

(74) Công ty TNHH dịch vụ sở hữu trí tuệ DREWMARKS (DREWMARKS CO.,LTD.)

(54) BỘT CACBUA VONFRAM VÀ QUY TRÌNH CACBUA HÓA TRỰC TIẾP ĐỂ
ĐIỀU CHẾ BỘT CACBUA VONFRAM

(57) Sáng chế đề cập đến bột cacbua vonfram có diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,3 m²/g, kích thước tinh thể trong các hạt cacbua vonfram riêng rẽ nằm trong khoảng từ 75 đến 100 nm, và số lượng cực đại trung bình của các tinh thể trên mỗi hạt cacbua vonfram là ít hơn hoặc bằng 2,7. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến quy trình cacbua hóa trực tiếp để điều chế cacbua vonfram từ amoni paravonframat và cacbon đen bởi quá trình xử lý nhiệt của các hạt WO₃/cacbon đen theo hai bước, và các quy trình xử lý nữa sau đó.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Tất cả các tài liệu đối chứng của sáng chế được kết hợp trong bản mô tả sáng chế này để tham khảo toàn bộ chúng. Tuy nhiên, sự kết hợp này chỉ giữ khi tài liệu được kết hợp không mâu thuẫn với các định nghĩa, tuyên bố hoặc bộc lộ của sáng chế. Trong trường hợp có mâu thuẫn, các nội dung của sáng chế sẽ có ưu thế.

Sáng chế đề cập đến bột cacbua vonfram mới mà trong đó các hạt cacbua vonfram có các đặc tính cụ thể, quy trình sản xuất bột cacbua vonfram và ứng dụng của chúng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Cacbua vonfram được đặc trưng bởi độ cứng riêng, mà cao gần như độ cứng của kim cương. Theo đó, cacbua vonfram là hữu ích cho nhiều ứng dụng kỹ thuật, đặc biệt là nếu cần vật liệu có độ cứng cao, ví dụ, các đầu mũi khoan và tương tự. Cacbua vonfram là pha tinh thể trung gian của các nguyên tố vonfram và cacbon, được tạo thành bởi các nguyên tử cacbon được lồng giữa các vị trí mạng tinh thể của vonfram bằng cách cacbua hóa. Phản ứng tiến hành thông qua W_2C tới WC, được biểu diễn theo cách đơn giản hóa như tiến hành từ vonfram trioxit: $WO_3 + C \rightarrow WC$. Cacbua vonfram cũng được tạo thành bởi sự giảm các oxit vonfram với cacbon, mà là lý do tại sao hydro thường được sử dụng như chất khử trong quá trình sản xuất.

Trong tình trạng kỹ thuật đã biết, rất nhiều phương pháp điều chế bột cacbua vonfram và rất nhiều bột cacbua vonfram như vậy đã được mô tả.

Tuy nhiên, vấn đề xảy ra hiện tại là các loại bột cacbua vonfram đã biết có vấn đề trong quá trình xử lý, ví dụ, các ứng dụng mới sẽ được thực hiện.

Hơn nữa, các phương pháp sản xuất đã biết thường không tối ưu, và nhiều phương pháp đã biết không phù hợp để thực hiện trên quy mô kỹ thuật lớn.

Mục đích của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là cung cấp bột cacbua vonfram mà khác với bột cacbua vonfram trong tình trạng kỹ thuật đã biết, được xử lý dễ dàng hơn, và dẫn đến các sản phẩm, đặc biệt là cấu trúc cacbua được gắn kết, có các đặc tính tốt hơn.

Ngoài ra, mục đích của sáng chế là cung cấp quy trình mà bằng cách đó bột cacbua vonfram có các đặc tính được cải thiện so với các đặc tính của bột cacbua

vonfram trong tình trạng kỹ thuật đã biết có thể được sản xuất. Quy trình có thể ứng dụng được trên quy mô công nghiệp.

Cuối cùng nhưng không kém phần quan trọng, sẽ tìm thấy các ứng dụng của bột cacbua vonfram và bột cacbua vonfram được sản xuất bởi quy trình theo sáng chế.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một khía cạnh của mục đích của sáng chế đạt được bởi bột cacbua vonfram có diện tích bề mặt riêng BET (Brunauer, Emmet và Teller) nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,3 m²/g, kích thước tinh thể trong các hạt cacbua vonfram riêng rẽ nằm trong khoảng từ 75 đến 100 nm, và số lượng cực đại trung bình của các tinh thể trên mỗi hạt cacbua vonfram là ít hơn hoặc bằng 2,7.

Khía cạnh khác của mục đích của sáng chế đạt được bởi quy trình cacbua hóa trực tiếp, trong đó bột cacbua vonfram được điều chế từ amoni paravonframat là một muối tinh thể màu trắng của amoni và vonfram, với công thức hóa học (NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·4H₂O) và cacbon đen bởi quá trình xử lý nhiệt của các hạt WO₃/cacbon đen theo hai bước, và các quy trình xử lý nữa sau đó.

Các khía cạnh khác nhau của mục đích của sáng chế đạt được đặc biệt tốt bởi các phương án được mô tả dưới đây, và bởi các phương án được thể hiện ở các điểm yêu cầu bảo hộ.

Định nghĩa các thuật ngữ

Trong phạm vi của sáng chế, tất cả các chỉ số chất lượng sẽ được hiểu là các chỉ số trọng lượng, trừ khi được tuyên bố khác.

Trong phạm vi của sáng chế, tất cả các bước xử lý được thực hiện dưới áp suất chuẩn/áp suất khí quyển, tức là dưới 1013mbar, trừ khi được tuyên bố khác.

Trong phạm vi của sáng chế, các từ "và/hoặc" bao gồm cả tổ hợp bất kỳ và tất cả các tổ hợp của các phần tử được đề cập đến trong danh sách tương ứng.

Trong phạm vi của sáng chế, các chỉ số về nhiệt độ là độ Celsius (°C), trừ khi được tuyên bố khác.

Trong phạm vi của sáng chế, "hạt/hột" có nghĩa là các cấu trúc được giới hạn bởi giao diện giữa pha khí và pha rắn. Chúng có thể tập hợp lại thành các khối kết tụ lỏng lẻo, mà được giữ cùng nhau chỉ bởi sự kết dính và có thể được tách thành các hạt cơ bản trong quá trình phân tán. Các hạt/hột có thể được cấu thành bởi một hoặc nhiều "tinh thể" mà được giới hạn bởi các đường biên tinh thể và đường biên hạt. Biên tinh thể phân tách

các vùng định hướng tinh thể khác nhau, nhưng mặt khác có cấu trúc tinh thể tương tự nhau. Sự kết dính giữa các tinh thể trong hạt rõ ràng là mạnh hơn sự kết dính giữa các hạt trong khối kết tụ. Do đó, chúng không thể được phân tách bởi sự phân tán. Các mối liên quan này được minh họa bằng biểu đồ trên Fig.7 kèm theo bằng cách ví dụ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện mối quan hệ giữa kích thước tinh thể và diện tích bề mặt BET của bột cacbua vonfram theo tình trạng kỹ thuật (các hình tam giác màu đen) và theo sáng chế (được biểu diễn bởi diện tích màu xám). Được thấy là bột tinh thể tạo thành theo sáng chế lớn hơn bột theo tình trạng kỹ thuật.

Fig.2 thể hiện mối quan hệ giữa số lượng tinh thể và diện tích bề mặt BET của bột cacbua vonfram theo tình trạng kỹ thuật (các hình tam giác màu đen) và theo sáng chế (được biểu diễn bởi diện tích màu xám). Được thấy là bột theo sáng chế tạo thành ít tinh thể hơn là bột được tạo thành theo tình trạng kỹ thuật.

Fig.3 thể hiện các hình ảnh FESEM (hiển vi điện tử quét phát xạ trường) của bột cacbua vonfram theo sáng chế (theo ví dụ 1 dưới đây) ở các độ phóng đại khác nhau.

Fig.4 là phép so sánh của cấu trúc cacbua được gắn kết được điều chế từ bột theo sáng chế (theo ví dụ 1 dưới đây) ở phía bên trái, và cấu trúc cacbua được gắn kết được điều chế từ bột cacbua vonfram theo tình trạng kỹ thuật (WC DS 50 của công ty H.C. Starck) ở phía bên phải. Thấy rõ ràng là các cấu trúc cacbua được gắn kết được điều chế từ bột theo sáng chế đồng nhất hơn.

Fig.5 thể hiện lưu đồ của phương án theo sáng chế của quy trình theo sáng chế.

Fig.6 thể hiện mối quan hệ giữa kích thước tinh thể và kích thước hạt như được xác định bởi phương pháp BET của bột cacbua vonfram theo sáng chế (được biểu diễn bởi các điểm đo được dán nhãn với các số từ 1 đến 5) và theo tình trạng kỹ thuật (được biểu diễn bởi các điểm đo còn lại; các điểm biểu diễn sản phẩm của công ty H.C. Starck, trong khi các sản phẩm có mặt còn lại của các nhà sản xuất khác).

Được thấy thêm là bột theo sáng chế (ảnh khu vực nền Cu được sử dụng ở bên trái phía trên, tương ứng với điểm đo 5) dẫn đến các sản phẩm có độ kết tinh cao hơn, mầm tinh thể trên mỗi hạt ít hơn, ít khuyết tật hạt hơn, và cấu trúc đồng đều hơn so với bột trong tình trạng kỹ thuật (ảnh khu vực nền Cu được sử dụng ở bên phải phía dưới, tương ứng với điểm đo khác được bao quang ở tọa độ khoảng 55/210).

Fig.7 minh họa mối quan hệ giữa tinh thể, hạt/hột, và khối kết tụ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến bột cacbua vonfram có:

- diện tích bề mặt riêng BET như được xác định theo ASTM D 3663 nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,3m²/g;
- kích thước tinh thể c trong hạt cacbua vonfram nằm trong khoảng từ 75 đến 100nm, như được xác định bằng cách chụp tia X sử dụng nhiễu xạ XRD/tia X, đơn dòng, phương pháp Scherrer, và đánh giá biến đổi đỉnh Fourier với mẫu kích thước tinh thể được chứng nhận NIST làm chuẩn;
- kích thước hạt trung bình d, được tính toán bởi công thức

$$\text{BET} - \text{Korngröße } d \text{ (theo nm)} = 0,38 \frac{\text{m}^2 \cdot \text{nm}}{\text{g}} / \text{BET (theo m}^2/\text{g)} \times 1000$$

từ diện tích bề mặt riêng BET, là nằm trong khoảng từ 162nm đến 230nm;

- số lượng tinh thể cực đại trung bình, n, trên mỗi hạt cacbua vonfram, được tính toán theo $n = d/c$, là nhỏ hơn hoặc bằng 2,7.

Trong biến thể của sáng chế, bột cacbua vonfram có diện tích bề mặt riêng BET nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,0m²/g.

Trong biến thể của sáng chế, bột cacbua vonfram có kích thước tinh thể trong các hạt cacbua vonfram riêng rẽ là từ 75 đến 95nm.

Trong biến thể của sáng chế, bột cacbua vonfram có số lượng tinh thể cực đại trung bình trên mỗi hạt cacbua vonfram là từ 1,8 đến 2,7.

Trong biến thể của sáng chế, bột cacbua vonfram có kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng từ 162nm đến 230nm.

Trong biến thể khác của sáng chế, bột cacbua vonfram đã được điều chế bởi quy trình cacbua hóa trực tiếp.

Do đó, sáng chế còn đề cập đến bột cacbua vonfram như được mô tả ở trên, được điều chế bởi quy trình cacbua hóa trực tiếp sau đây bao gồm hoặc gồm có các bước theo thứ tự đã định sau đây:

- a) cung cấp amoni paravonframat và nung với WO₃, sau đó là khử kết tụ và tùy chọn phân loại;
- b) trộn và nhào WO₃ được điều chế trong bước a) với cacbon đen, nước và chất liên kết hữu cơ;

- c) ép đùn sản phẩm được điều chế trong bước b) thành các thanh được ép đùn có độ dài nhỏ hơn hoặc bằng 10mm, sau đó là sấy khô;
- d) phản ứng nhiệt WO_3 /các tấm cacbon đen trong lò phản ứng, tốt hơn là lò luyện xoay hoặc lò tunen, ở 900 đến 1200 °C khi có mặt lượng rất nhỏ agon để tạo thành tiền chất cacbua vonfram;
- d1) tùy chọn làm mát vật liệu xuống đến nhiệt độ phòng;
- e) xử lý nhiệt tiền chất trong lò đẩy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1300 đến 2000°C dưới khí quyển hydro;
- f) khử kết tụ và tùy chọn phân loại cacbua vonfram, và đồng nhất hóa.

Bột cacbua vonfram này cũng được đề cập đến đồng nghĩa như "bột cacbua vonfram theo sáng chế" hoặc "bột theo sáng chế" trong phạm vi của đơn sáng chế này.

Hơn nữa, sáng chế đề cập đến quy trình cacbua hóa trực tiếp để điều chế bột cacbua vonfram, bao gồm hoặc gồm có các bước sau:

- a) cung cấp amoni paravonframat và nung với WO_3 , sau đó là khử kết tụ và phân loại;
- b) trộn và nhào WO_3 được điều chế trong bước a) với cacbon đen, nước và chất liên kết hữu cơ;
- c) ép đùn sản phẩm được điều chế trong bước b) thành các thanh được ép đùn có độ dài nhỏ hơn hoặc bằng 10mm, sau đó là sấy khô;
- d) phản ứng nhiệt WO_3 /các tấm cacbon đen trong lò phản ứng, tốt hơn là lò luyện xoay hoặc lò tunen, ở 900 đến 1200°C khi có mặt lượng rất nhỏ agon để tạo thành tiền chất cacbua vonfram;
- e) xử lý nhiệt tiền chất trong lò đẩy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1300 đến 2000°C dưới khí quyển hydro;
- f) khử kết tụ và phân loại cacbua vonfram, và đồng nhất hóa.

Quy trình cacbua hóa trực tiếp này cũng được đề cập đến đồng nghĩa như "quy trình cacbua hóa trực tiếp theo sáng chế", "quy trình cacbua hóa theo sáng chế" hoặc "quy trình theo sáng chế" trong phạm vi của đơn sáng chế này. Các bước và các điều kiện của quy trình giống như được nêu ở trên cho bột cacbua vonfram theo sáng chế được điều chế bởi quy trình cacbua hóa trực tiếp.

Cuối cùng nhưng không kém phần quan trọng, sáng chế cũng đề cập đến việc sử dụng bột cacbua vonfram theo sáng chế như được mô tả ở trên hoặc bột cacbua vonfram được điều chế bởi quy trình theo sáng chế được mô tả ở trên.

Trong một phương án của sáng chế, việc sử dụng được lựa chọn từ nhóm bao gồm việc sử dụng cho

- điều chế cacbua được gắn kết, tùy chọn trong tổ hợp với các chất liên kết kim loại Fe, Co, Ni, tốt hơn là:
 - a) các cacbua được gắn kết trên cơ sở WC/Co,
 - b) các cacbua được gắn kết trên cơ sở WC/Co sử dụng các chất ức chế phát triển hạt (VC, Cr₃C₂, TaC, TiC),
 - c) gồm kim loại và cacbua gắn kết mã P trong tổ hợp với cacbua của các phần tử khác Ti, Ta, Zr, Hf, Mo, Nb, W, Cr, Fe,
 - d) các cacbua gắn kết trên cơ sở nitrat hóa như các vật liệu cứng,
 - e) hạt siêu hiển vi cacbua được gắn kết với độ cứng Vickers HV30 là > 1600,
 - f) chất liên kết-cacbua ít gắn kết (hàm lượng chất liên kết CC: nhỏ hơn 2%);
- các công cụ gia công, như các mũi khoan, dao cắt, dao phay có thể lập chỉ mục chèn, hoặc dao bào;
- các thành phần phụ tải nặng, như đầu mũi khoan;
- sản xuất đồng hồ;
- sử dụng như dụng cụ làm lệch neutron;
- đạn xuyên giáp;
- bi của bút bi;
- đỉnh lớp xe hoặc giày;
- dụng cụ phẫu thuật.

Trong một biến thể, bột cacbua vonfram theo sáng chế được đặc trưng bởi kích thước tinh thể đơn nhất như được so sánh với kích thước hạt, đặc trưng bởi số lượng tinh thể đơn nhất trên mỗi hạt nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,7 và kích thước hạt, đặc trưng bởi diện tích bề mặt BET nằm trong khoảng từ 1,7 đến 2,3m²/g.

Trong một số phương án, mà cũng có thể được ưu tiên, các tham số sau đây được theo dõi trong bước a), trong đó các tham số tương ứng có thể được tổ hợp theo cách độc lập:

- Việc nung được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C đến 1000°C. Áp suất thiết lập có thể được lựa chọn trong phạm vi rộng, và tốt hơn là áp suất nằm trong khoảng từ -50mbar đến +50mbar (tương ứng với áp suất khí quyển) có thể được thiết lập. Áp suất xung quanh, tức là áp suất khí quyển bị ảnh hưởng chỉ bởi khí quyển trong lò, được đặc biệt ưu tiên.
- Một biến thể bao gồm các oxit vonfram mà được oxy hóa hoàn toàn và có tỉ số W trên O là lớn hơn 1 (W) trên 2,9 (O) (dựa trên công thức hóa học của WO_3).
- Sự khử kết tụ được thực hiện bằng cách nghiền các khối kết tụ, như tốt hơn là các máy xay, máy nghiền rung, máy nghiền tia, máy nghiền bi, máy nghiền con lăn, máy nghiền trục, máy nghiền búa, máy nghiền kiểu va đập, máy nghiền kiểu tang quay, máy nghiền ghim, máy nghiền đĩa ghim, hoặc máy mài xoay.
- Tùy chọn, việc phân loại được thực hiện bởi giá trị mục tiêu của sự phân bố kích thước hạt với d_{98} nhỏ hơn hoặc bằng 30 μ m, như được xác định bởi sự xác định kích thước hạt với sự nhiễu xạ laze theo tiêu chuẩn ISO 13320 (2009) (máy phân tích cỡ hạt nhiễu xạ laze).

Trong một số phương án, mà cũng có thể được ưu tiên, các tham số sau đây được theo dõi trong bước b), trong đó các tham số tương ứng có thể được tổ hợp theo cách độc lập:

- Việc trộn và nhào được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 120°C.
- Khoảng thời gian trộn và nhào đã nêu nằm trong khoảng từ 3 đến 20 phút (đối với quy trình liên tục) và từ 1 đến 5 giờ (đối với quy trình không liên tục/theo mẻ),
- Ưu tiên là:
 - 1.) máy nhào/máy ép đùn, tốt hơn là các máy nhào ngang, máy nhào dọc, máy nhào liên tục, ví dụ, của các loại máy trộn trong, máy nhào trụ, máy nhào Z đôi, máy nhào xoắn;
 - hoặc
 - 2.) các máy trộn chuyên sâu, tốt hơn là các máy trộn EIRICH.
- Chất liên kết hữu cơ đóng vai trò để liên kết WO_3 với cacbon đen và để đảm bảo cường độ hạt. Các chất liên kết phù hợp bao gồm các nguyên tố cacbon, hydro và oxy, và có nhóm OH hoặc nhóm COOH để đạt được tính trộn lẫn với nước. Các

ví dụ được ưu tiên gồm rượu polyvinyl (polyvinyl alcohol - PVA) hoặc axit polyacrylic (polyacrylic acid - PAA).

Trong một số phương án, mà cũng có thể được ưu tiên, các tham số sau đây được theo dõi trong bước c), trong đó các tham số tương ứng có thể được tổ hợp theo cách độc lập, các hạt ổn định thu được bằng cách mà:

- Ép đùn được thực hiện bằng cách xử lý hỗn hợp WO_3 /cacbon đen qua đĩa được đục lỗ, làm cho nó có độ dài được định trước là nhỏ hơn/bằng 10mm, tốt hơn là bằng cách cắt bỏ bởi, ví dụ, dụng cụ cắt xoay.
- Nhiệt độ sấy khô nằm trong khoảng từ 80°C đến 200°C , và thời gian sấy khô nằm trong khoảng từ 1 đến 24 giờ.

Trong một số phương án, mà cũng có thể được ưu tiên, các tham số sau đây được theo dõi trong bước d), trong đó các tham số tương ứng có thể được tổ hợp theo cách độc lập:

- Lò phản ứng là lò luyện xoay hoặc lò tunen.
- Áp suất nằm trong khoảng 2 đến 50mbar của siêu áp khí quyển.
Nhiệt độ được duy trì trong khoảng 30 đến 600 phút.
- Lượng agon được sử dụng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 20% theo thể tích của khí quyển trong lò.
- Việc gia nhiệt đồng đều, đồng nhất cho vật liệu được ưu tiên.

Trong một số phương án, mà cũng có thể được ưu tiên, các tham số sau đây được theo dõi trong bước tùy chọn d1), trong đó các tham số tương ứng có thể được tổ hợp theo cách độc lập:

- Vật liệu được làm mát xuống đến nhiệt độ phòng.
- Sự phân tách khí quyển của các bước thứ 1 và thứ 2 trong quy trình được thiết lập.

Trong một số phương án, mà cũng có thể được ưu tiên, các tham số sau đây được theo dõi trong bước e):

- Áp suất nằm trong khoảng 2 đến 50mbar của siêu áp khí quyển.
- Lượng hydro nằm trong khoảng từ 60 đến 100% theo thể tích của khí quyển trong lò.

Nhiệt độ được duy trì trong khoảng 30 đến 600 phút.

Trong một số phương án, mà cũng có thể được ưu tiên, các tham số sau đây được theo dõi trong bước f), trong đó các tham số tương ứng có thể được tổ hợp theo cách độc lập:

- Việc khử kết tụ được thực hiện bằng cách nghiền các khối kết tụ, như các máy xay, máy nghiền rung, máy nghiền tia, máy nghiền bi, máy nghiền con lăn, máy nghiền trục, máy nghiền búa, máy nghiền kiểu va đập, máy nghiền kiểu tang quay, máy nghiền ghim, máy nghiền đĩa ghim, hoặc máy mài xoay.
- Việc phân loại tốt hơn là được thực hiện bởi các bộ phân loại với giá trị mục tiêu của sự phân bố kích thước hạt với d_{98} nhỏ hơn hoặc bằng $5\mu\text{m}$, như được xác định bởi sự xác định kích thước hạt với sự nhiễu xạ laze theo tiêu chuẩn ISO 13320 (2009) (máy phân tích cỡ hạt nhiễu xạ laze). Giá trị phân loại thể hiện kích thước cực đại của các khối kết tụ, phục vụ chức năng sàng lọc bảo vệ.
- Việc đồng thể hóa được thực hiện với thời gian trộn là 10 phút đến 240 phút trong bộ trộn thích hợp, tốt hơn là các bộ trộn rơi tự do, bộ trộn cưỡng bách, bộ trộn chạc ba, bộ trộn kiểu khuấy, bộ trộn dạng cánh.

Trái lại với quy trình cacbua hóa trực tiếp đã biết từ JPH03208811, các hạt WO_3 /cacbon đen có các đặc tính cụ thể (các thanh được ép đùn có độ dài nhỏ hơn hoặc bằng 10 mm) được sử dụng trong quy trình theo sáng chế. Ngoài ra, khí quyển nito không cần sử dụng trong phản ứng chuyển đổi cacbua trong phản ứng nhiệt thứ nhất theo sáng chế. Ngoài ra, sử dụng lò kiểu đẩy hơn là lò kiểu xoay trong phản ứng nhiệt thứ hai theo sáng chế.

Ngạc nhiên là, các tác giả sáng chế đã tìm ra rằng bột có thể được sản xuất bởi quy trình theo sáng chế thông qua quy trình cacbua hóa trực tiếp theo cách được điều khiển đến phạm vi mà diện tích bề mặt riêng của chúng nằm trong khoảng bột cacbua vonfram được điều chế thông thường mịn nhất là $2\text{m}^2/\text{g}$.

Hơn nữa, tỉ số kích thước tinh thể trên BET như theo sáng chế này có thể không đạt được với quy trình đã biết bất kỳ. Điều này cũng có thể được thấy trên, ví dụ, Fig.6.

Một lợi ích của sáng chế nằm ở chỗ là quy trình để giảm bột cacbua vonfram có

- kích thước tinh thể là 75-100nm với
- diện tích bề mặt BET là $1,7\text{-}2,3\text{m}^2/\text{g}$, và với
- số lượng các hạt tinh thể nhiều nhất là 2,7

dù quy trình cacbua hóa trực tiếp đã được phát triển, mà (a) là phù hợp cho sản xuất quy mô công nghiệp, và (b) đáp ứng việc tìm kiếm và các nhu cầu về kinh tế và các điều kiện ranh giới sinh thái.

Hơn nữa, theo sáng chế này, (c) bột có đặc tính bột đơn nhất dẫn đến có thể cung cấp các đặc tính ứng dụng có lợi; ví dụ, để làm tăng tính đồng nhất trong cấu trúc cacbua được gắn kết, và để tăng cường độ cũng như tăng độ bền chống gãy.

Đã được biết rằng việc tăng tính đồng nhất trong cấu trúc (cacbua được gắn kết) dẫn đến việc tăng cường độ và tăng độ bền chống gãy, và theo khía cạnh này, bột theo sáng chế đặc biệt thích hợp để điều chế cấu trúc cacbua được gắn kết.

Biến thể của sáng chế là quy trình cacbua hóa trực tiếp bao gồm các bước theo thứ tự đã định sau đây:

- a) cung cấp amoni paravonframat và nung ở 300°C đến 1000°C dưới áp suất xung quanh để tạo thành WO_3 , sau đó khử kết tụ theo cách nghiền khối kết tụ được lựa chọn từ nhóm bao gồm các máy xay, máy nghiền rung, máy nghiền tia, máy nghiền bi, máy nghiền con lăn, máy nghiền trục, máy nghiền búa, máy nghiền kiểu va đập, máy nghiền kiểu tang quay, máy nghiền ghim, máy nghiền đĩa ghim, hoặc máy mài xoay, và phân loại với giá trị đích của sự phân bố kích thước hạt với d_{98} là nhỏ hơn hoặc bằng 30 μm , được xác định bằng cách xác định kích thước hạt với sự nhiễu xạ laze theo tiêu chuẩn ISO 13320 (2009) (máy phân tích cỡ hạt nhiễu xạ laze);
- b) trộn và nhào WO_3 được điều chế trong bước a) với cacbon đen, nước và chất liên kết hữu cơ trong khoảng từ 3 đến 20 phút (đối với quy trình liên tục) và từ 1 đến 5 giờ (đối với quy trình không liên tục/theo mẻ) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến 120°C;
- c) ép đùn được sản phẩm được điều chế trong bước b) thành các thanh được ép đùn có độ dài nhỏ hơn hoặc bằng 10mm, sau đó sấy khô ở 80°C đến 200°C cho khoảng thời gian từ 1 giờ đến 24 giờ;
- d) phản ứng nhiệt các hạt WO_3 /cacbon đen trong lò xoay hoặc lò tunen ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 900 đến 1200°C dưới áp suất 2mbar đến 50 mbar của siêu áp khí quyển khi có mặt 0,01 đến 20 % theo thể tích agon, dựa trên khí quyển của lò, trong khoảng 30 phút đến 600 phút để tạo thành tiền chất cacbua vonfram;
- d1) tùy chọn làm mát vật liệu xuống đến nhiệt độ phòng;

- e) xử lý nhiệt tiền chất trong lò đẩy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1300 đến 2000°C dưới khí quyển hydro dưới áp suất từ 2mbar đến 50mbar siêu áp khí quyển trong khoảng 30 phút đến 600 phút;
- f) khử kết tụ cacbua vonfram trong khối kết tụ nghiền được lựa chọn từ nhóm gồm máy xay, máy nghiền rung, máy nghiền tia, máy nghiền bi, máy nghiền con lăn, máy nghiền trục, máy nghiền búa, máy nghiền kiểu va đập, máy nghiền kiểu tang quay, máy nghiền ghim, máy nghiền đĩa ghim, hoặc máy mài xoay; phân loại với giá trị đích của sự phân bố kích thước hạt với d_{98} là nhỏ hơn hoặc bằng 5 μ m, như được xác định bởi việc xác định kích thước hạt với sự nhiễu xạ laze theo tiêu chuẩn ISO 13320 (2009) (máy phân tích cỡ hạt nhiễu xạ laze); và đồng nhất hóa với thời gian trộn trong khoảng từ 10 phút đến 240 phút trong bộ trộn được lựa chọn từ nhóm bao gồm bộ trộn rơi tự do, bộ trộn cưỡng bách, bộ trộn chạc ba, bộ trộn kiểu khuấy, bộ trộn dạng cánh.

Biến thể khác của sáng chế liên quan đến bột cacbua vonfram được sản xuất bởi quy trình cacbua hóa trực tiếp.

Các phương án và biến thể khác nhau của sáng chế, nhưng không, ví dụ, loại trừ các phương án và biến thể khác nhau của các điểm yêu cầu bảo hộ độc lập, có thể được kết hợp theo cách mong muốn bất kỳ.

Phương án sẽ được giải thích sau đây dựa vào các ví dụ không giới hạn và các hình vẽ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Quá trình điều chế số 1 "loại theo mẻ" (ví dụ 2 và ví dụ 3).

Amoni paravonframat được nung với WO_3 ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C-1000°C và dưới áp suất khí quyển, sau đó khử kết tụ ở nhiệt độ phòng bằng cách sử dụng máy nghiền đĩa ghim, và phân toại tới giá trị đích d_{98} của sự phân bố kích thước hạt là nhỏ hơn 30 μ m (bằng cách xác định kích thước hạt với phép nhiễu xạ laze theo tiêu chuẩn ISO 13320 (2009)).

Oxit vonfram được khử kết tụ sau đó được trộn với cacbon đen, nước và chất liên kết hữu cơ (rượu polyvinyl, PVA), và được nhào trong vòng 120 phút ở nhiệt độ 80°C sử dụng máy nhào Z đôi, sau đó ép đùn tạo thành các thanh ép đùn sử dụng đĩa được đục lỗ và công cụ cắt xoay, và cắt tới độ dài nhỏ hơn 10 mm. Sau đó các thanh được ép đùn này được sấy khô trong vòng 24 ở nhiệt độ 110°C. Sau đó các thanh ép đùn này được chuyển

vào trong lò phản ứng để chuẩn bị bước nhiệt thứ nhất (tàu than chì, lò theo mẻ, độ cao tầng thấp, một lớp thanh được ép đùn), tại đó chúng được gia nhiệt đồng đều. Phản ứng diễn ra trong đó theo phương trình phản ứng (được đơn giản hóa): $\text{WO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{WC}$. Các khí CO và CO_2 cũng được tạo thành bằng cách đó. Nhiệt độ nằm trong khoảng từ 900°C đến 1200°C (gia nhiệt đến 800°C với công suất gia nhiệt cực đại, và sau đó đến 1200°C với tốc độ gia nhiệt 10K/phút), áp suất nằm trong khoảng 5mbar, và khí quyển lò chứa argon với lượng 12% theo thể tích. Sản phẩm sau đó được chuyển vào trong lò đẩy (lò đẩy kiểu tàu). Để điều chỉnh độ ổn định thiêu kết, hydro với lượng 90% theo thể tích được bổ sung trong bước nhiệt thứ hai, và được duy trì trong 350 phút dưới áp suất nằm trong khoảng 3mbar đến 5mbar ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1300 đến 2000°C. Sau đó việc giải kết tụ bằng cách sử dụng máy nghiền đĩa ghim được thực hiện tới giá trị đích của việc phân bố kích thước hạt với d_{98} là nhỏ hơn hoặc bằng 5 μm (kích thước hạt được xác định bởi nhiễu xạ laser theo tiêu chuẩn ISO 13320 (2009)). Việc phân loại không được thực hiện. Cuối cùng, việc đồng thể hóa bột WC được thực hiện trong 30 phút trong máy trộn rơi tự do của loại máy trộn côn kép.

Quá trình điều chế số 2 "liên tục" (ví dụ 1, 4 và 5).

Amoni paravonframat được nung với WO_3 ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 300°C-1000°C và dưới áp suất khí quyển, sau đó khử kết tụ ở nhiệt độ phòng bằng cách sử dụng máy nghiền tia, và phân toại tới giá trị đích d_{98} của sự phân bố kích thước hạt là nhỏ hơn 30 μm (bằng cách xác định kích thước hạt với phép nhiễu xạ laser theo tiêu chuẩn ISO 13320 (2009)). Oxit vonfram được khử kết tụ sau đó được trộn với cacbon đen, nước và chất liên kết hữu cơ (axit polyacrylic, PAA), và được nhào trong vòng 120 phút ở nhiệt độ 80°C sử dụng máy nhào Z đôi, sau đó ép đùn tạo thành các thanh ép đùn sử dụng đĩa được đục lỗ và công cụ cắt xoay, và cắt tới độ dài nhỏ hơn 10 mm. Sau đó các thanh được ép đùn này được sấy khô trong vòng 24 ở nhiệt độ 110°C. Sau đó các thanh ép đùn này được chuyển vào trong lò phản ứng (lò luyện xoay) để chuẩn bị bước nhiệt thứ nhất, tại đó chúng được gia nhiệt đồng đều. Phản ứng diễn ra trong đó theo phương trình phản ứng (được đơn giản hóa): $\text{WO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{WC}$. Các khí CO và CO_2 cũng được tạo thành bằng cách đó. Nhiệt độ nằm trong khoảng từ 900°C đến 1200°C, áp suất khoảng 5mbar, và khí quyển lò chứa argon với lượng 8% theo thể tích. Sản phẩm sau đó được chuyển vào trong lò đẩy (lò đẩy kiểu tàu). Để điều chỉnh độ ổn định thiêu kết, hydro với lượng 90% theo thể tích được bổ sung trong bước nhiệt thứ hai, và được duy

trì trong 350 phút dưới áp suất 3 đến 5mbar và nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1300 đến 2000°C.

Sau đó, việc khử kết tụ và phân loại bằng cách sử dụng máy nghiền tia kết hợp với máy phân loại được thực hiện tới giá trị mục tiêu của sự phân bố kích thước hạt với d_{98} nhỏ hơn hoặc bằng 5 μ m (kích thước hạt được xác định bởi sự nhiễu xạ laze theo tiêu chuẩn ISO 13320 (2009)), và cuối cùng, việc đồng nhất hóa bột WC được thực hiện trong 30 phút trong máy trộn rơi tự do của loại máy trộn côn kép.

Các bước quy trình của quá trình điều chế số 1 (loại theo mẻ) và số 2 (liên tục) có thể được kết hợp và trao đổi như mong muốn theo nguyên tắc miễn là thứ tự như được minh họa trên Fig.5 được theo dõi để đạt được các đặc tính của chất so sánh được của bột cacbua vonfram theo sáng chế.

Với hai phương pháp này, năm mẻ bột cacbua vonfram khác nhau (các ví dụ từ 1 đến 5) được chuẩn bị, và các đặc tính và đặc trưng của chúng được tóm tắt trong bảng 1 sau đây:

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Đơn vị
Cacbon, tổng	6,18	6,14	6,14	6,16	6,12	%
Cacbon, tự do	0,05	0,03	0,02	0,05	0,02	%
Cacbon, liên kết	6,13	6,11	6,12	6,11	6,10	%
Oxy	0,15	0,14	0,12	0,16	0,15	%
FSSS nghiền trong phòng thí nghiệm*	0,62	0,59	0,59	0,60	0,63	μ m
BET	1,84	1,94	1,96	1,91	1,80	m ² /g
Kích thước hạt được tính toán theo BET	207	196	194	199	211	nm
d10	0,41	0,34	0,34	0,32	0,35	μ m
d50	0,79	0,62	0,61	0,61	0,65	μ m
d90	1,42	1,12	1,10	1,14	1,13	μ m
d95	1,67	1,28	1,27	1,32	1,28	μ m
Kích thước tinh thể	94,5	75,7	81,5	78,0	82,2	nm
số lượng tinh thể	2,19	2,59	2,38	2,55	2,57	

* được xác định sử dụng máy tuyển chọn rây nhỏ Fisher

Bảng 1

Phép so sánh trực tiếp của bột cacbua được điều chế theo sáng chế so với phương thức sản xuất được đề cập ở trên (ví dụ 1) với bột được điều chế bởi quy trình thông

thường (WC DS 50 của công ty H.C. Starck; tiến hành từ bột kim loại vonfram và cacbon đen) được tìm thấy trong bảng 2 sau đây:

	Ví dụ 1	WC DS 50	Đơn vị
Cacbon, tổng	6,18	6,10	%
Cacbon, tự do	0,05	0,03	%
Cacbon, liên kết	6,13	6,07	%
Oxy	0,15	0,29	%
BET	1,84	2,13	m ² /g
Kích thước hạt được tính toán BET	207	178	nm
d10	0,41	0,32	μm
d50	0,79	0,62	μm
d90	1,42	1,16	μm
d95	1,67	1,35	μm
Mật độ khối	26	35	g/inch ³
Kích thước tinh thể	94,5	39,0	nm
số lượng tinh thể	2,19	4,57	
Đặc tính cacbua được gắn kết Hợp phần WC 86,8%, Co 12%, 0,4% VC, 0,8 % Cr ₃ C ₂ Nghiền mài, thiêu kết: 60 phút/1460°C/chân không			
Mật độ	14,14	14,15	g/cm ³
Độ cứng	1661	1680	HV30
Rockwell	92,2	92,3	
Lực kháng từ	298	316	Oe
Độ bão hòa từ	192	185	Gcm ³ /g
Độ bão hòa từ tương đối	79	76	%
Độ phát triển hạt	0-1=2-3μm	0-1=2-3μm	

Bảng 2

Kích thước tinh thể WC được đo bởi XRD (nhiều xạ tia X, đơn dòng) cho tất cả các mẫu được xét nghiệm (phương pháp Scherrer, đánh giá biến đổi đỉnh Fourier). Mẫu có kích thước tinh thể được chứng thực NIST (lantan hexaborua LaB₆) đã được sử dụng như mẫu chuẩn.

Tất cả các mẫu đã xét nghiệm được đo trên cùng thiết bị để loại trừ sự mở rộng đỉnh gây ra bởi sự không chính xác của hệ thống đo và độ lệch đo.

Nhiều xạ tia X là phương pháp đã biết chung để đo kích thước tinh thể. Phương pháp này mang lại kích thước tinh thể trung bình đáng tin cậy, xử lý từ chiều rộng và chiều cao của đặc tính của đỉnh.

Từ diện tích bề mặt BET, kích thước hạt d được tính toán theo công thức sau:

$$\text{BET - Korngro\ss e } d \text{ (theo nm)} = 0,38 \frac{m^2 \cdot nm}{g} / \text{BET (theo } m^2/g) \times 1000$$

Số lượng tinh thể n được tính từ kích thước hạt d , mà được tính toán từ diện tích bề mặt BET, và kích thước tinh thể c , mà được xác định bởi phép chụp tia X, theo công thức sau:

$$\text{số lượng tinh thể } n = d/c$$

$$\text{Ví dụ: số lượng các tinh thể } n = 207 \text{ nm} / 94,5 \text{ nm} = 2,19$$

Để so sánh, các mẫu bên ngoài khác và bột so sánh WC bên trong được điều chế theo cách truyền thống được xét nghiệm. Kích thước tinh thể của các mẫu bên ngoài của các bột so sánh WC bên trong có kích thước hạt BET khác nhau luôn nằm trong khoảng $> 24\text{nm}$ và $< 60 \text{ nm}$. Điều này được thể hiện trên Fig.6.

Số lượng tinh thể tương ứng trên mỗi hạt WC là tối thiểu $n = 3,1$ trong ít trường hợp, nhưng hầu hết các giá trị nằm trong khoảng $n = 3,7$ đến $5,9$ được xác định. Không bột nào được xét nghiệm có kích thước tinh thể mà thậm chí là xấp xỉ bột cacbua theo sáng chế hoặc nhỏ hơn $n = 2,7$ tinh thể trên mỗi hạt WC.

Chênh lệch lớn giữa bột cacbua vonfram theo sáng chế và bột cacbua vonfram theo tình trạng kỹ thuật đã biết là do phương pháp được phát triển mới.

Các đặc tính bột điển hình (ngoại trừ cho kích thước tinh thể và số lượng tinh thể) và một số đặc tính cacbua được gắn kết của bột cacbua vonfram theo sáng chế là so sánh được so với bột cacbua vonfram theo tình trạng kỹ thuật đã biết, ví dụ, WC DS 50 (thông qua quá trình phản ứng WMP+C).

Tuy nhiên, cấu trúc cacbua được gắn kết của bột cacbua vonfram theo sáng chế rõ ràng là đồng nhất hơn so với cấu trúc mà có thể đạt được với sản phẩm của tình trạng kỹ thuật, ví dụ WC DS 50. Điều này có thể thấy từ các ảnh FESEM trên Fig.4, trong đó các ảnh của các cấu trúc cacbua được gắn kết được điều chế với bột của ví dụ 1 theo sáng chế có thể được thấy ở bên trái, và các ảnh của các cấu trúc kim loại được điều chế với bột

WC DS 50 theo tình trạng kỹ thuật có thể được nhìn thấy ở phía bên phải. Bằng chứng rõ ràng là các cấu trúc cacbua được gắn kết từ các bột theo sáng chế là đồng nhất hơn đáng kể, dù sản phẩm của nó là giống ngoại trừ bột cacbua vonfram được sử dụng.

Ngoài ra, các tác giả sáng chế đã tìm ra rằng bột theo sáng chế được xử lý dễ dàng hơn so với bột của tình trạng kỹ thuật đã biết.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Bột cacbua vonfram, trong đó bột cacbua vonfram này có diện tích bề mặt riêng BET như được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 3663 nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,0 m²/g;

kích thước tinh thể c trong hạt cacbua vonfram riêng rẽ nằm trong khoảng từ 75 đến 100nm, như được xác định bằng cách chụp tia X sử dụng nhiễu xạ XRD/tia X, đơn dòng, phương pháp Scherrer, và đánh giá biến đổi đỉnh Fourier với mẫu kích thước tinh thể được chứng nhận NIST làm chuẩn;

kích thước hạt trung bình d, được tính toán bởi công thức:

$$d(\text{nm}) = 0,38((\text{m}^2 \cdot \text{nm})/\text{g})/\text{BET}(\text{m}^2/\text{g}) \times 1000$$

từ diện tích bề mặt riêng BET, nằm trong khoảng từ 186nm đến 217nm;

số lượng tinh thể cực đại trung bình, n, trên mỗi hạt cacbua vonfram, được tính toán theo $n = d/c$, là nằm trong khoảng từ 1,8 đến 2,7.

2. Bột cacbua vonfram theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ kích thước tinh thể theo các hạt cacbua vonfram riêng rẽ nằm trong khoảng từ 75 đến 95nm.

3. Bột cacbua vonfram theo điểm 1 hoặc điểm 2, đặc trưng ở chỗ được điều chế bởi quy trình cacbua hóa trực tiếp.

4. Bột cacbua vonfram theo điểm 3, đặc trưng ở chỗ quy trình cacbua hóa trực tiếp đã nêu bao gồm hoặc gồm có các bước theo thứ tự đã định sau đây:

a) cung cấp amoni paravonframamat và nung với WO₃, sau đó là khử kết tụ;

b) trộn và nhào WO₃ được điều chế trong bước a) với cacbon đen, nước và chất liên kết hữu cơ;

c) ép đùn sản phẩm được điều chế trong bước b) thành các thanh được ép đùn có độ dài nhỏ hơn hoặc bằng 10 mm, sau đó là sấy khô;

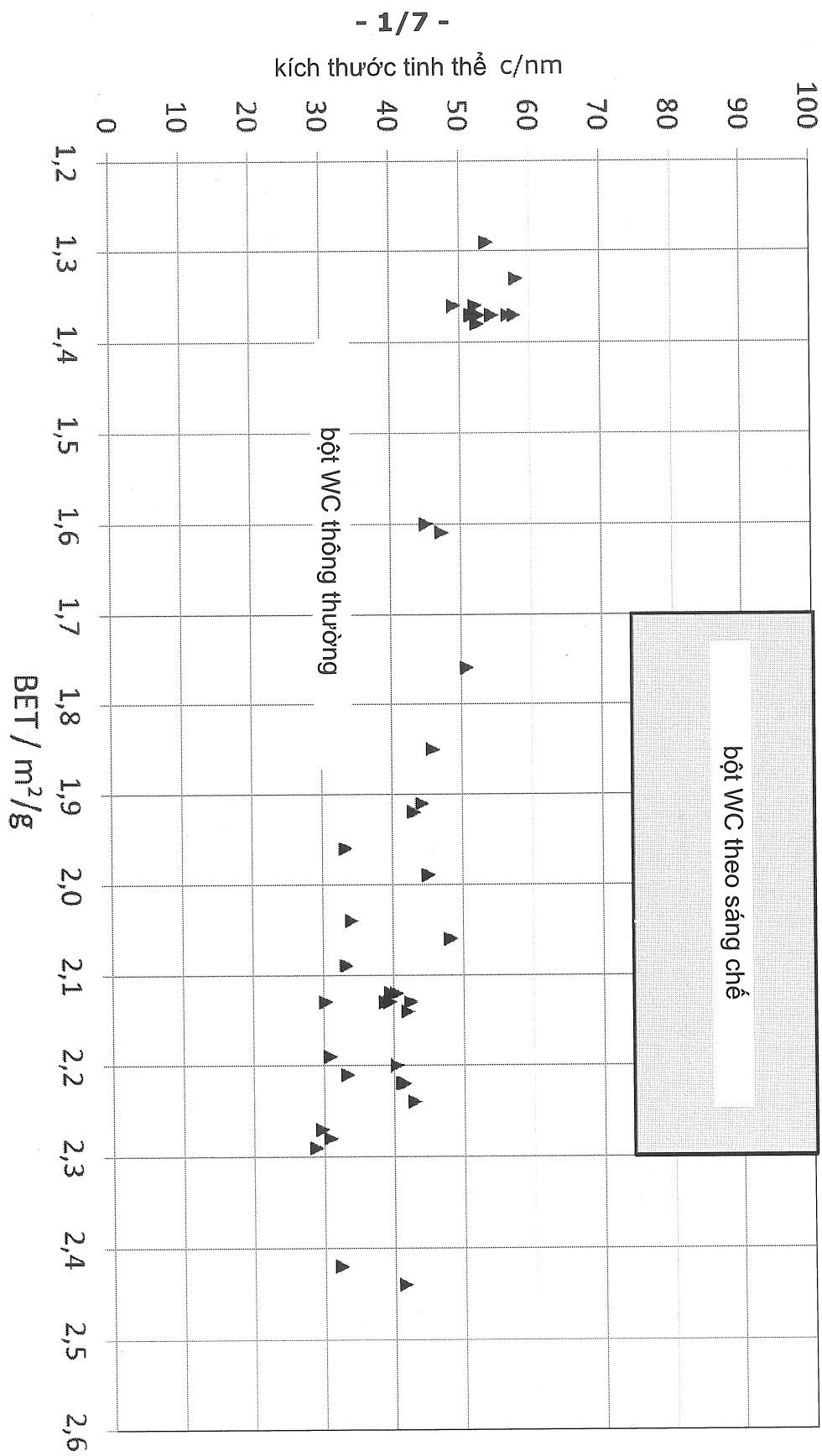
d) phản ứng nhiệt WO₃/các tấm cacbon đen trong lò phản ứng, tốt hơn là lò luyện xoay hoặc lò tunen, ở nhiệt độ 900 đến 1200°C khi có mặt lượng rất nhỏ agon để tạo thành tiền chất cacbua vonfram;

e) xử lý nhiệt tiền chất trong lò đẩy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1300 đến 2000°C dưới khí quyển hydro;

f) khử kết tụ cacbua vonfram, và đồng nhất hóa.

5. Quy trình cacbua hóa trực tiếp để điều chế bột cacbua vonfram theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, bao gồm hoặc gồm có các bước sau:

- a) cung cấp amoni paravonframat và nung với WO_3 , sau đó là khử kết tụ;
- b) trộn và nhào WO_3 được điều chế trong bước a) với cacbon đen, nước và chất liên kết hữu cơ;
- c) ép đùn sản phẩm được điều chế trong bước b) thành các thanh được ép đùn có độ dài nhỏ hơn hoặc bằng 10mm, sau đó là sấy khô;
- d) phản ứng nhiệt WO_3 /các tấm cacbon đen trong lò phản ứng ở nhiệt độ 900 đến 1200°C khi có mặt lượng rất nhỏ agon để tạo thành tiền chất cacbua vonfram;
- e) xử lý nhiệt tiền chất trong lò đẩy ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1300 đến 2000 °C dưới khí quyển hydro;
- f) khử kết tụ cacbua vonfram, và đồng nhất hóa.



- 2/7 -

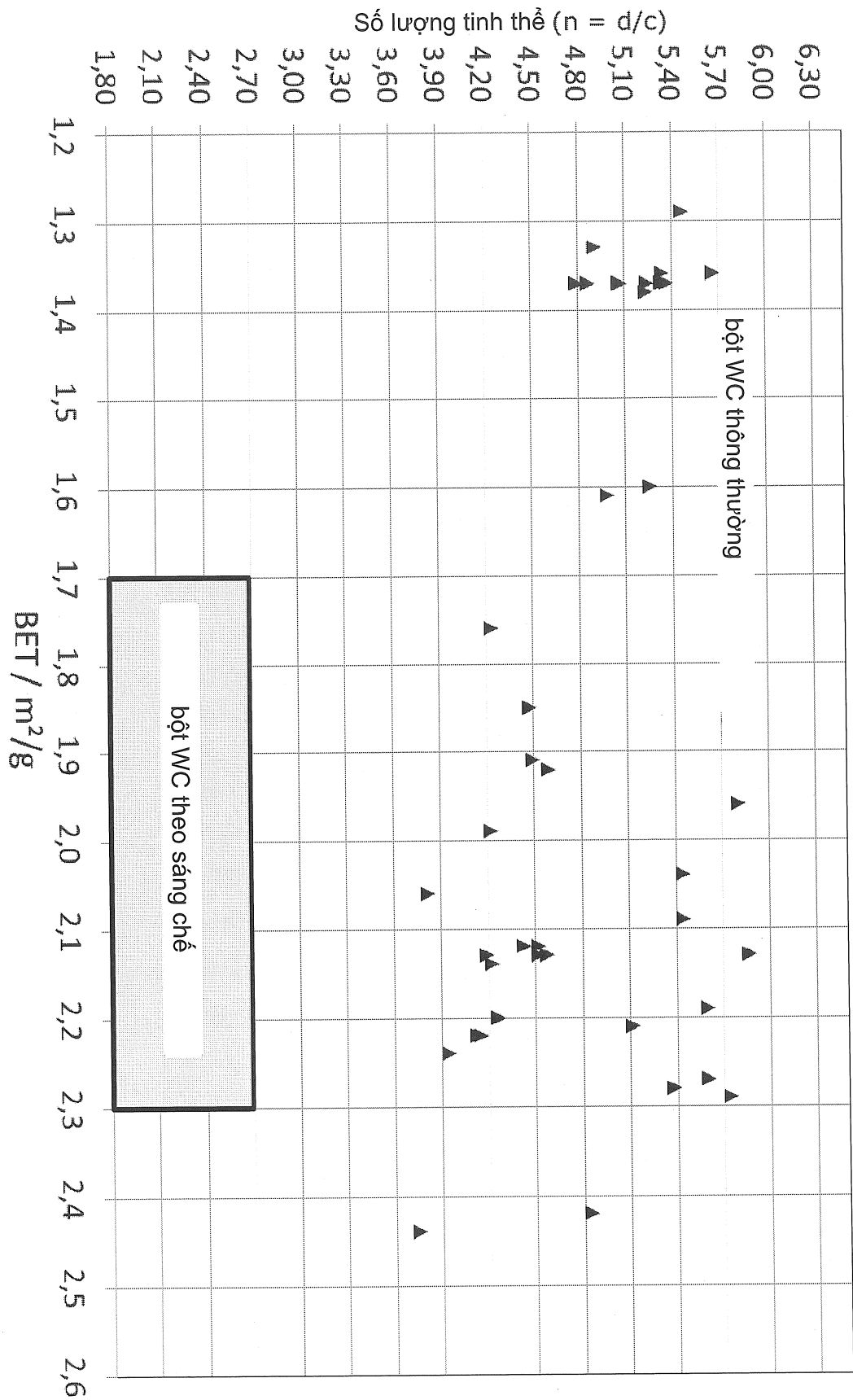


FIG.2

- 3/7 -

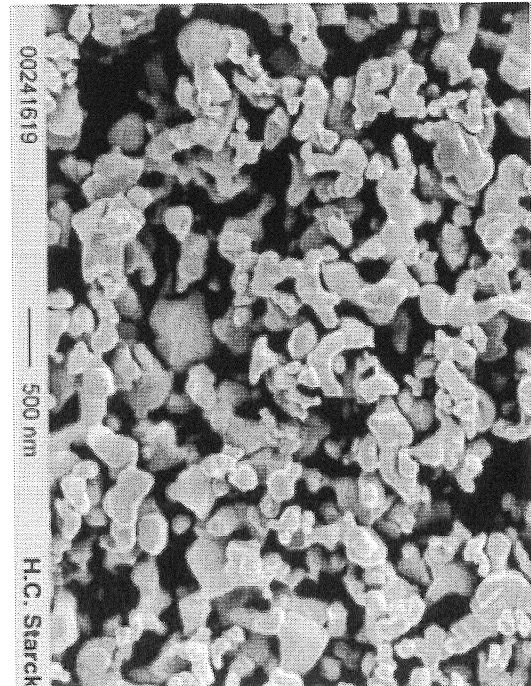
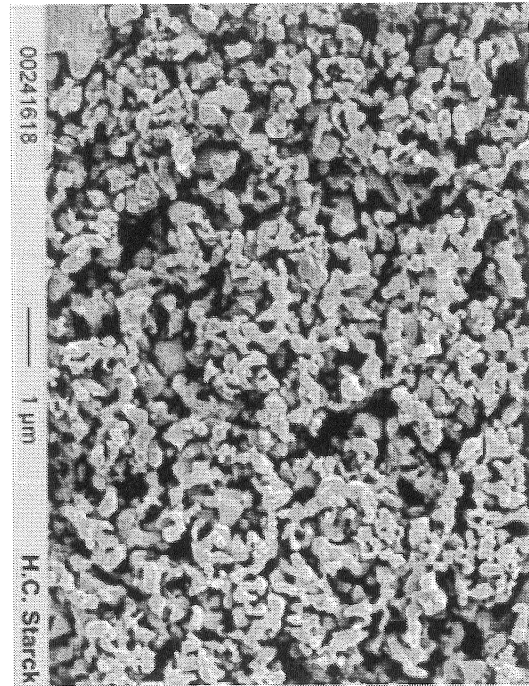
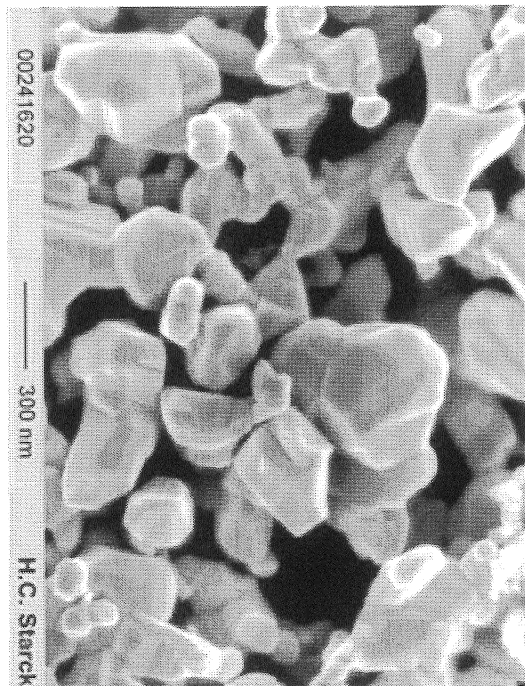


FIG.3

- 4/7 -

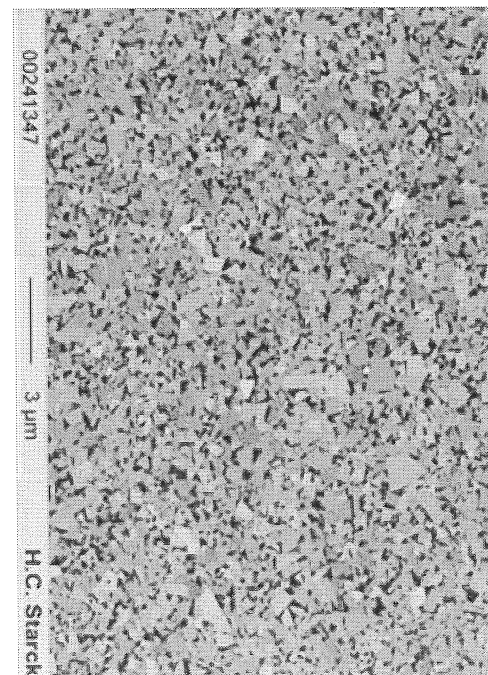
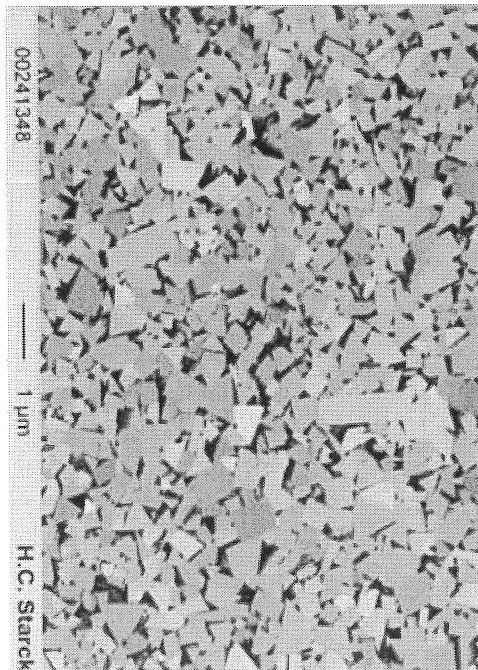
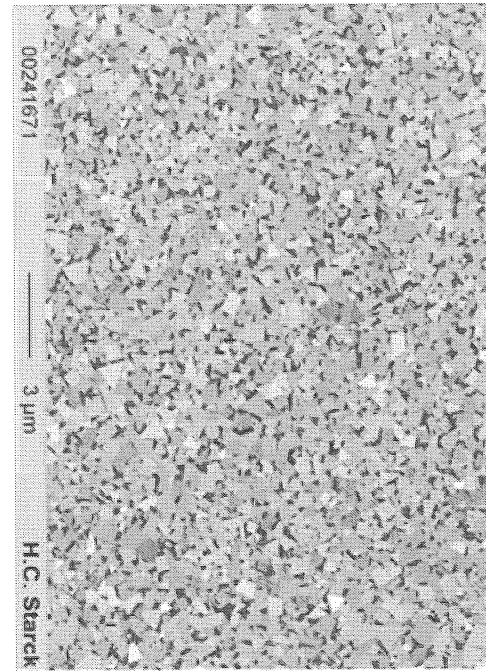
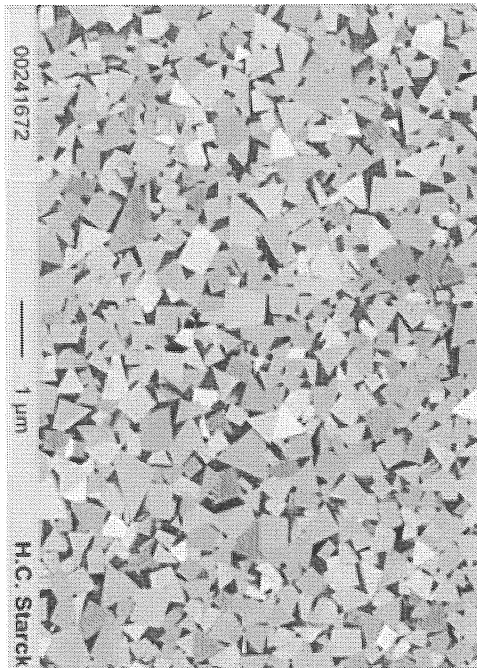
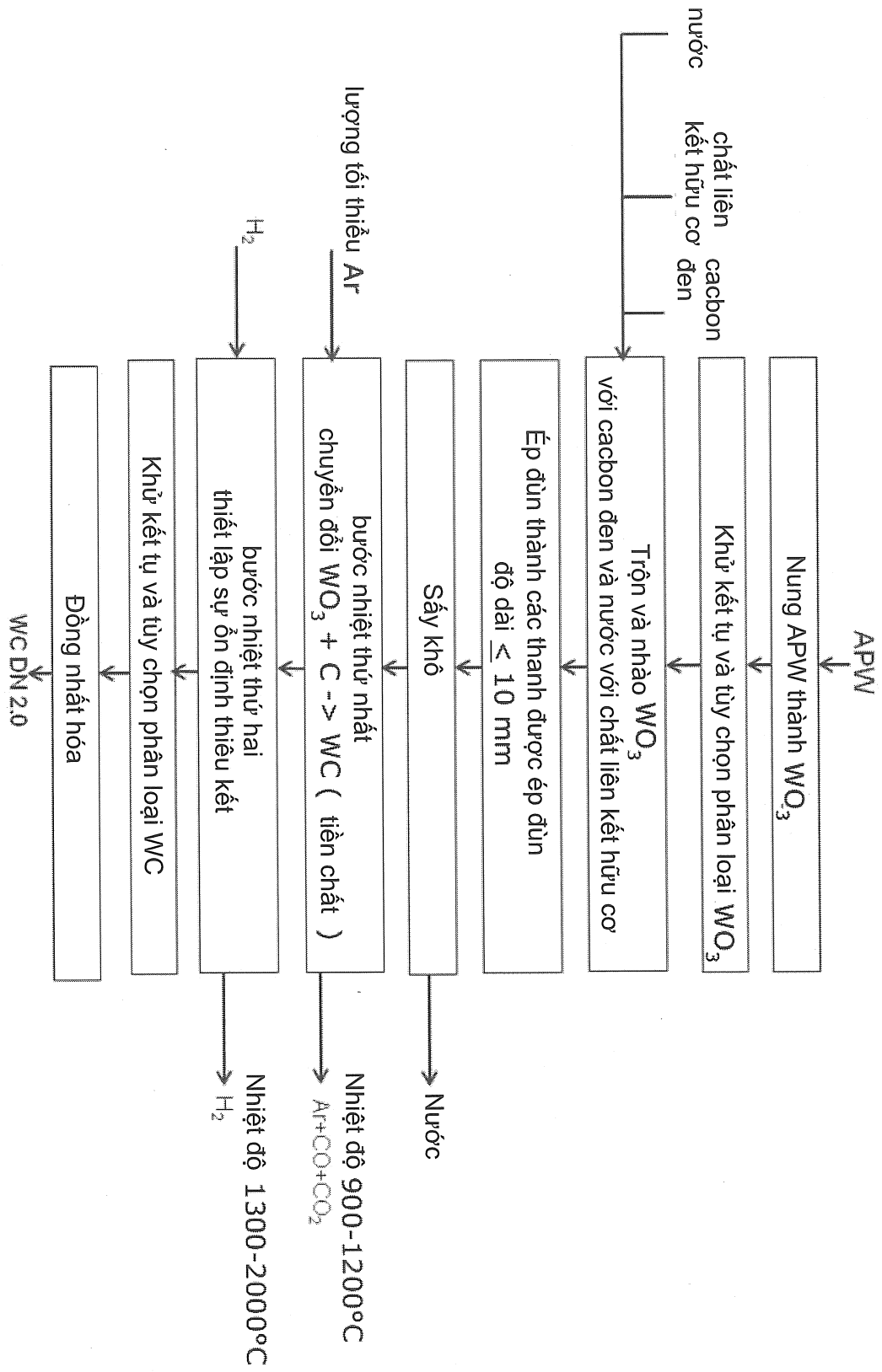


FIG.4

- 5/7 -



(kích thước tinh thể 75-100nm đối với BET = 1,7-2,3 m²/g và số lượng tinh thể cực đại là n = 2,7)

FIG.5

- 6/7 -

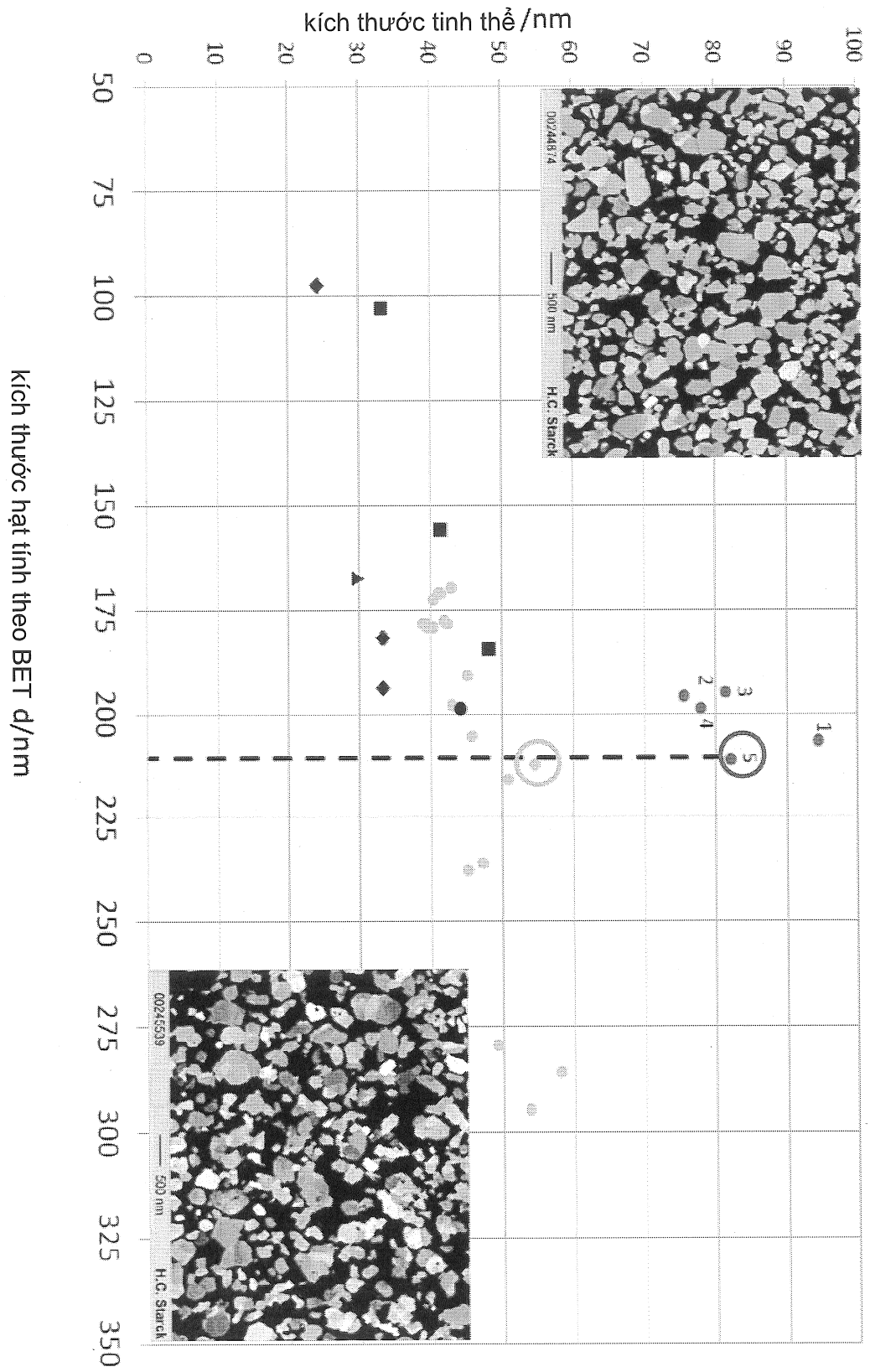


FIG.6

- 7/7 -

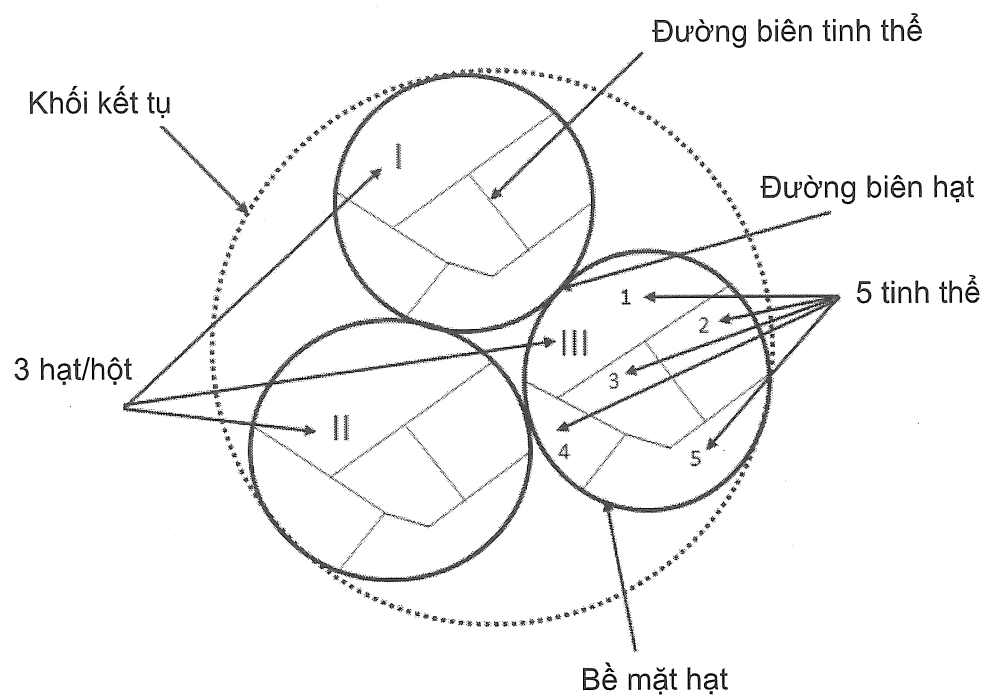


FIG.7