



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

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

(11)



1-0039454

(51)^{2020.01} **B22F 1/02; C22C 29/16; C22C 29/08;** (13) **B**
B22F 9/22; C22C 29/02

(21) 1-2020-03904

(22) 06/02/2019

(86) PCT/EP2019/052917 06/02/2019

(87) WO 2019/158418 22/08/2019

(30) 18156802.3 14/02/2018 EP

(45) 25/04/2024 433

(43) 25/11/2020 392A

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

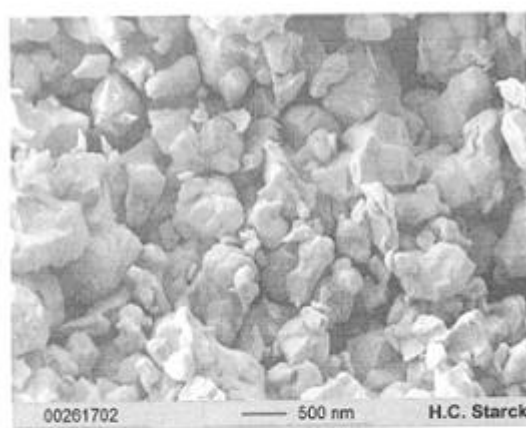
Landsberger Str. 98, 80339 München, Germany

(72) MEESE-MARKTSCHIEFFEL, Juliane (DE); OLBRICH, Armin (DE); WEILAND, Anja (DE); VAN DER PÜTTEN, Frank (DE); LAMPRECHT, Ines (DE).

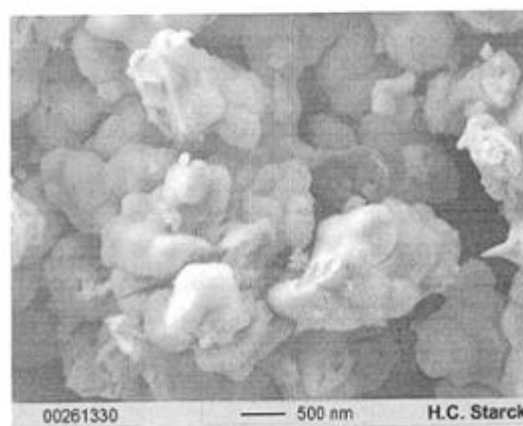
(74) Công ty TNHH Sáng chế ACTIP (ACTIP PATENT LIMITED)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ CÁC HẠT VẬT LIỆU KIM LOẠI CỨNG ĐƯỢC BỌC,
VÀ BỘT CHỨA CÁC HẠT VẬT LIỆU NÀY

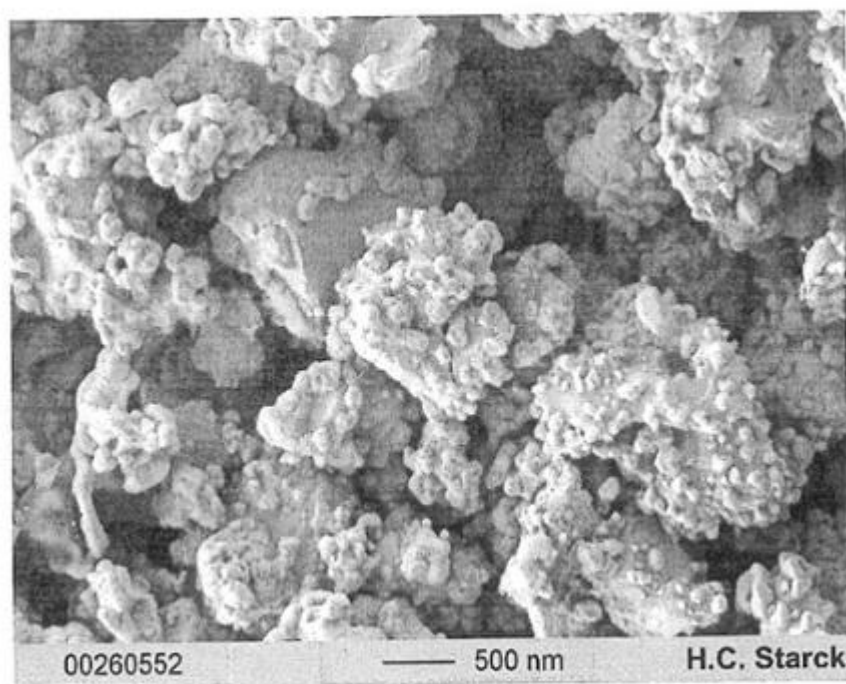
(57) Sáng chế liên đề xuất quy trình điều chế các vật liệu cứng được phủ bằng hợp chất coban hydroxit, các hạt vật liệu cứng được bọc thu được bằng quy trình này, và bột chứa các hạt vật liệu cứng được bọc.



a



b



c

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế các vật liệu kim loại cứng được bọc hợp chất coban hydroxit, các hạt vật liệu cứng được bọc thu được bằng quy trình này, và các loại bột có chứa các hạt vật liệu cứng được bọc nêu trên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hợp kim carbua đã được sử dụng trong hơn một trăm năm qua, bên cạnh những vật liệu khác, để làm các dụng cụ cắt và khoan với hiệu suất đặc biệt cao.

Thuật ngữ “hợp kim carbua” có nghĩa là các vật liệu composit thiêu kết của các vật liệu kim loại cứng, khi được sử dụng một mình, chúng có độ giòn tương đối cao do có độ cứng cao, do đó, thường được gắn vào nền kim loại, chủ yếu là từ nhóm các nguyên tố kim loại mềm và dẻo của nhóm sắt Fe, Co, Ni (được gọi là các chất kết dính hoặc các kim loại liên kết) để chúng có thể sử dụng trên thực tế. Bản thân các vật liệu kim loại cứng thường bao gồm các carbua, nitrua, silicua và/hoặc borua của các kim loại chuyển tiếp khác nhau. Thông thường, các kim loại chịu nhiệt có độ nóng chảy cao, chẳng hạn như vonfram, tanta, niobi và/hoặc molypden, nhưng cũng có các kim loại chuyển tiếp khác, như crom, vanadi và titan, bao gồm cả các tinh thể hỗn hợp của chúng được sử dụng như các kim loại chuyển tiếp nêu trên.

Một trong những hợp kim carbua phổ biến nhất là hợp kim carbua WC/Co (Tungsten Carbide: vonfram carbua), vẫn chiếm thị phần lớn nhất từ trước đến nay, các loại bột WC có phạm vi kích thước hạt, phân bố kích thước hạt và hàm lượng coban rộng, tùy thuộc vào mục đích sử dụng chúng.

Để thu được cấu trúc đồng nhất trong vật liệu, bột WC phải được trộn đều với bột Co ngay từ đầu trong quá trình sản xuất hợp kim carbua thông thường (không phụ gia) bằng phương pháp luyện kim bột. Điều này thường được thực hiện bằng cách nghiền bột WC với bột coban thích hợp với nhau, ví dụ, trong các máy nghiền khuấy trộn và máy nghiền hạt khuấy trộn với nhau, điển hình là sự có mặt của các hydrocarbon lỏng (ví dụ, hexan), được loại bỏ một lần nữa bằng cách sấy chân không sau khi kết thúc quá trình trộn. Sau đó, thường là sau khi thêm các chất phụ gia, chẳng hạn như parafin hoặc các loại sáp hữu

cơ, khối màu xanh lá cây được ép, ví dụ, bằng cách đùn, ép phun/MIM (ép nóng hoặc lạnh) hoặc ép trực lạnh. Sau khi loại bỏ chất kết dính khỏi khối màu xanh lá cây ở nhiệt độ vừa phải để loại bỏ các thành phần hữu cơ còn lại, quá trình nén tiếp tục được thực hiện bằng cách thiêu kết ở nhiệt độ trong phạm vi nhiệt độ nóng chảy của chất kết dính kim loại. Trong bước tiếp theo, tùy chọn quá trình ép nóng đẳng tĩnh tiếp theo có thể được thực hiện và thành phần hợp kim carbua thu được có thể còn phải trải qua quá trình xử lý cơ học tiếp theo (như tiện, phay và/hoặc mài) và/hoặc các quá trình phủ (phương pháp lắng đọng hơi hoá học (CVD: Chemical vapor deposition) hoặc phương pháp lắng đọng hơi vật lý (PVD: Physical vapor deposition)).

Bước thiêu kết là bước đặc biệt quan trọng trong quy trình sản xuất hợp kim carbua, trong đó, như đã mô tả bên trên, khối nén tỷ trọng lớn thực tế làm bằng carbua được hình thành bằng cách thiêu kết ở nhiệt độ cao, ví dụ, gần điểm nóng chảy của coban (1495°C). Cụ thể, sự phân phối tối ưu của các hạt coban và WC trong hỗn hợp rất quan trọng, do việc điều chỉnh sự phân phối có thể liên quan đến những khó khăn đáng kể, đặc biệt là nếu tính đến cả hai loại bột WC siêu mịn (nano), từ kích thước hạt trung bình trong phạm vi 1 μm đến loại bột WC tương đối thô (khoảng 40 - 100 μm) phải được trộn một cách đồng nhất nhất có thể với bột kim loại coban có khối lượng thấp hơn nhiều.

Sự phân phối coban đồng nhất hơn sẽ tốt hơn đáng kể ngay từ đầu chắc chắn có thể đạt được bằng cách phủ các hạt WC bằng coban. Do đó, từ lâu, các nhà sản xuất trong ngành công nghiệp hợp kim carbua đã mong muốn các loại bột cho mục đích thử nghiệm có thể được sản xuất bởi quá trình sản xuất công nghiệp và có hiệu quả kinh tế. Ví dụ, có thể hiểu rằng thông thường việc nghiền bột WC và bột coban trong các máy nghiền khuấy trộn và máy nghiền hạt khuấy trộn có thể được loại bỏ hoàn toàn nếu lớp phủ đủ đồng đều. Điều này cũng có nghĩa là việc xử lý các dung môi hữu cơ đòi hỏi rất cao về các yêu cầu an toàn, cũng có thể được loại bỏ, và nhà sản xuất hợp kim carbua cũng có thể giảm thiểu các hoạt động liên quan đến việc xử lý bột kim loại coban, được xem là không chỉ gây ung thư khi hít phải mà còn gây ung thư da.

Về nguyên lý, quá trình phủ các hạt vật liệu cứng bằng kim loại coban có thể trực tiếp đạt được bằng phản ứng hóa học của các ion Co^{2+} . Điều này là sự hiểu biết thông thường, trong mạ điện phân, với các thành phần dung dịch mạ cụ thể và lớp phủ của chất nền với, ví dụ, niken hoặc coban đang được sử dụng rộng rãi. Các chất khử phổ biến bao gồm, ví dụ, các hypophosphit, hydrazin hoặc chất khử hữu cơ có đủ khả năng khử. Tuy

nhien, trong các quá trình này, để kim loại bám trên chất nền mong muốn và không xuất hiện tạp chất kết tủa, bề mặt chất nền thường phải được kết hạt với các tinh thể ngoại lai, như các tinh thể paladi, mà sau đó đóng vai trò là mầm cho sự bám kim loại thực tế. Trong sản xuất các bột hợp kim carbua, việc sử dụng paladi là không thể vì các lý do kinh tế và các lý do khác.

Công bố đơn quốc tế WO 2006/069614 mô tả quá trình trong đó lớp phủ kim loại với coban đạt được bằng cách khử dung dịch muối Co(II) amoni với hydro ở nhiệt độ 180°C và dưới áp suất 34,5 bar.

Công bố đơn quốc tế WO 2004/026509 mô tả quá trình trong đó các hạt vật liệu cứng trước tiên được phủ bằng muối kim loại, và lớp muối kim loại sau đó được chuyển đổi trung gian thành các hợp chất oxit hoặc hydroxit ở nhiệt độ 200°C dưới sự tác động của áp suất, cuối cùng việc khử thành kim loại coban được thực hiện bằng cách tạo áp suất cho lò phản ứng với hydro dưới áp suất 30 bar và ở nhiệt độ 200°C .

Đặc điểm chung của các quá trình này là coban kim loại được tạo ra bằng cách khử với hydro trong môi trường nước ở nhiệt độ cao và dưới áp suất hydro rất cao, thường ít nhất 30 bar trong nồi hấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình đơn giản để phủ các hạt vật liệu cứng có coban để tránh các điều kiện phản ứng khắc nghiệt, thường đòi hỏi rất khắt khe về quản lý an toàn như yêu cầu trong kỹ thuật đã có, đồng thời cho phép lớp phủ được áp dụng rất đồng đều.

Theo đó, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng mục đích này có thể đạt được bằng quá trình không áp lực, trong đó các hạt vật liệu cứng được bọc với hợp chất hydroxit của coban trong bước thứ nhất, và hợp chất coban hydroxit bị khử thành coban kim loại ở bước thứ hai.

Do đó, khía cạnh thứ nhất của sáng chế đề xuất quy trình điều chế các hạt vật liệu kim loại cứng được bọc bao gồm các bước:

- a) chuẩn bị dung dịch nước bao gồm ít nhất một phức hợp coban amiacat;
- b) bổ sung các hạt vật liệu cứng vào dung dịch nước để thu được huyền phù bao gồm các hạt vật liệu cứng được bọc với hợp chất coban hydroxit; và

c) tách các hạt vật liệu cứng được bọc.

Tốt nhất là, hợp chất hydroxit của coban được chọn từ nhóm bao gồm coban (III) hydroxit (coban hydroxit hóa trị ba), coban oxyhydroxit, coban (II) hydroxit (coban hydroxit hóa trị hai) và hỗn hợp của chúng.

Theo sáng chế, các hợp chất coban hydroxit hóa trị ba là các hợp chất có công thức hóa học $\text{CoO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, với $0 \leq x \leq 1$.

Ngoài ra, theo sáng chế, coban (II) hydroxit là hợp chất có công thức hóa học $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Các hỗn hợp của hai hợp chất này theo sáng chế là các hợp chất có công thức hóa học $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ với $y = z - 2x$, trong đó z là trạng thái oxy hóa của coban với $2 \leq z \leq 3$, và $0 \leq x \leq z-2$.

Tốt hơn là, giá trị của z thỏa mãn $2,5 \leq z \leq 3$, và tốt nhất là $2,9 < z \leq 3$.

Theo phương án ưu tiên của sáng chế, các hạt vật liệu cứng là các carbua, nitrua và/hoặc carbonitrua của các kim loại chuyển tiếp được chọn từ nhóm bao gồm vonfram, tantan, niobi, molypden, crom, vanadi, titan, và hỗn hợp của chúng.

Cụ thể, vật liệu cứng khác biệt ở độ cứng cao liên quan đến điểm nóng chảy cao. Do đó, tốt hơn là vật liệu cứng là vonfram carbua (WC).

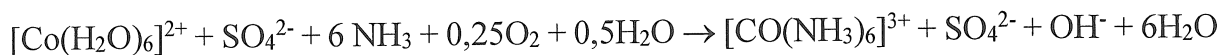
Ngoài ra, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng có thể thu được lớp phủ đặc biệt đồng nhất của các hạt vật liệu cứng với hợp chất coban hydroxit nếu phức chất Co(III) hexa amiacat được sử dụng làm phức hợp coban amiacat. Do đó, theo phương án ưu tiên, phức hợp coban amiacat là phức hợp coban hexa amiacat.

Trong phương án ưu tiên, dung dịch nước ở bước a) được điều chế bằng cách trộn dung dịch nước chứa ít nhất một muối Co(II) với amoniac, và sau đó trộn hỗn hợp thu được với chất oxy hóa.

Tốt hơn là, chất oxy hóa được chọn từ nhóm bao gồm không khí, oxy, hydro peroxit và hỗn hợp của chúng.

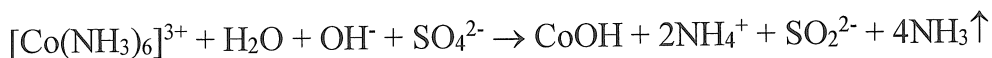
Trong phương án ưu tiên khác của sáng chế, muối Co(II) được chọn từ nhóm bao gồm sulfat, nitrat, clorua, axetat và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, muối Co(II) là coban sulfat. Trong phương án ưu tiên khác, muối Co(II) là coban nitrat.

Không bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể nào, sự hình thành các phức hợp coban (III) amiacat được xem là xảy ra, ví dụ, theo phương trình sau đây.



Tốt hơn là, natri hydroxit còn được bổ sung vào huyền phù ở bước b) của quy trình theo sáng chế. Hơn nữa, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách bổ sung natri hydroxit không chỉ làm tăng cường phản ứng, mà xu hướng kết tụ của các hạt vật liệu cứng được bọc cũng có thể được giảm. Trong phương án ưu tiên khác, quy trình theo sáng chế có thể được thực hiện bằng cách sử dụng sóng siêu âm. Cụ thể, các tác giả sáng chế đã thấy rằng xu hướng kết tụ của các hạt có thể được giảm hơn nữa, theo cách này. Ngoài ra, xu hướng kết tụ có thể bị ảnh hưởng, ví dụ, bằng cách áp dụng sóng siêu âm hoặc điều chỉnh cường độ khuấy.

Giả sử rằng nếu việc bổ sung natri hydroxit bị bỏ qua trong quá trình kết tủa của hợp chất coban hydroxit, thì phản ứng của phức hợp coban (III) amiacat sẽ tiến hành bằng cách đun nóng và giải phóng amoniac dư, như ví dụ của CoOOH :



Do đó, trong phương án ưu tiên, huyền phù được làm nóng đến nhiệt độ từ 60 đến 100°C, tốt hơn là từ 65 đến 85°C. Trong phương án khác, phản ứng của phức hợp coban (III) amiacat cũng có thể được hỗ trợ bằng cách tiến hành dưới áp suất được giảm.

Quy trình theo sáng chế không phụ thuộc vào kích thước hạt cụ thể của các hạt vật liệu cứng. Do đó, theo phương án ưu tiên trong đó các hạt vật liệu cứng có kích thước hạt từ 0,1 đến 100 μm , tốt hơn là, từ 0,5 đến 50 μm , tốt nhất là, từ 1 đến 40 μm . Kích thước hạt được xác định theo tiêu chuẩn ASTM E B330 bằng cách sử dụng bộ sàng phụ của Fisher Model (FSSS: Fisher Model Sub-Sieve Sizer). Theo sáng chế, “kích thước hạt” dùng để chỉ đường kính tương đương của hạt.

Trong phương án ưu tiên, quy trình theo sáng chế còn bao gồm bước d) trong đó hợp chất coban hydroxit được khử thành coban kim loại sau bước bước c). Có thể thấy rằng quá trình khử có thể được thực hiện dưới áp suất bình thường trong dòng hydro, và các điều kiện như tăng áp suất hoặc các thiết bị chuyên biệt như được mô tả trong kỹ thuật hiện có là không cần thiết. Do đó, trong phương án ưu tiên, quá trình khử hợp chất coban hydroxit được thực hiện dưới áp suất bình thường trong dòng hydro.

Sáng chế còn đề xuất các hạt vật liệu cứng được bọc thu được từ quy trình nêu trên.

Sáng chế còn đề xuất bột chứa các hạt vật liệu cứng, khác biệt ở chỗ các hạt vật liệu cứng có lớp phủ bằng hợp chất coban hydroxit. Tốt hơn là, các hạt vật liệu cứng được bọc được điều chế bằng quy trình theo sáng chế.

Trong phương án ưu tiên, thành phần hóa học của hợp chất coban hydroxit được biểu diễn bằng công thức $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$, trong đó $y = z - 2x$, z thể hiện trạng thái oxy hóa của coban, với $2 \leq z \leq 3$ và $0 \leq x \leq z-2$. Trong phương án ưu tiên cụ thể, $2,5 \leq z \leq 3$, tốt hơn là $2,9 \leq z \leq 3$, và tốt nhất là $2,98 \leq z \leq 3$.

Trong phương án ưu tiên khác, các hạt vật liệu cứng được bọc bằng coban kim loại.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng các loại bột theo sáng chế trong đó lớp phủ với hợp chất coban hydroxit đồng nhất và gần như hoàn chỉnh.

Các loại bột theo sáng chế có sự bám rất đồng đều của hợp chất coban hydroxit trên các hạt vật liệu cứng.

Trong phương án ưu tiên, các loại bột theo sáng chế có diện tích bề mặt riêng BET từ $0,05 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $5 \text{ m}^2/\text{g}$, tốt nhất là, từ $0,05 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $2 \text{ m}^2/\text{g}$ được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 3663 nếu coban ở dạng kim loại. Nếu coban ở dạng hydroxit, tốt hơn là các bột có diện tích bề mặt riêng lớn hơn $5 \text{ m}^2/\text{g}$, tốt nhất là, lớn hơn $10 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Bột theo sáng chế khác biệt ở chỗ có hoạt tính thiêu kết cao. Do đó, bột theo sáng chế là phù hợp, ví dụ, để điều chế các thành phần được đặc trưng bởi khả năng mang tải cơ học cao và khả năng chống mài mòn cao của chúng. Các tính chất này chủ yếu là do các vật liệu cứng đặc thù có trong bột. Để thành phần thành phẩm cũng có thể có được các tính chất này, hàm lượng của các hạt vật liệu cứng trong hợp kim carbua phải càng cao càng tốt. Điều này có nghĩa là bằng cách giới hạn ở mức cần thiết thấp nhất của hàm lượng kim loại liên kết cần thiết để chống lại độ giòn tự nhiên của vật liệu cứng. Việc sử dụng coban làm kim loại liên kết còn cho thấy yếu tố về chi phí không nên bỏ qua, do đó, với lý do này hàm lượng kim loại liên kết không được vượt quá mức cần thiết tối thiểu về mặt kỹ thuật. Vì vậy, trong phương án ưu tiên của sáng chế, bột có lớp phủ chiếm tối đa 20% trọng lượng, tốt nhất là từ 2 đến 15% trọng lượng.

Bột theo sáng chế khác biệt ở chỗ có khuynh hướng kết tụ thấp. Tiêu chuẩn để đánh giá của xu hướng kết tụ là, ví dụ, tỷ lệ của các giá trị D50 của các phân bố kích thước hạt

của vật liệu được bọc so với vật liệu không được bọc.

Trong phương án ưu tiên, tỷ lệ kích thước hạt của các hạt vật liệu cứng được bọc với kích thước hạt của các hạt vật liệu cứng không được bọc là từ 1,05 đến 15, tốt hơn là, từ 1,05 đến 5, tốt hơn nữa là, từ 1,05 đến 1,5, trong đó tính toán dựa trên giá trị D50 của phân bố kích thước hạt được đo bằng Master Sizer theo ISO 13320.

Đại lượng hoàn toàn khác nhau được gọi là giá trị Fisher FSSS theo tiêu chuẩn ASTM B330, được hiểu là đường kính tương đương với kích thước trung bình của các hạt thô. Theo sáng chế, giá trị này chỉ tăng nhẹ bởi lớp phủ, ví dụ, từ 1,0 đến 1,3, đối với vật liệu WC DS 100 bán trên thị trường. Do đó, sáng chế còn đề cập đến các hạt vật liệu cứng được bọc với hợp chất coban hydroxit và/hoặc coban kim loại, khác biệt bởi tỷ lệ của các giá trị FSSS theo tiêu chuẩn ASTM B330 của vật liệu được bọc so với vật liệu không được bọc là từ 1,01 đến 4, tốt hơn là, từ 1,01 đến 2, và tốt nhất là, từ 1,01 đến 1,5.

Trong phương án ưu tiên khác, các hạt vật liệu cứng được bọc xuất hiện như các hạt riêng rẽ trong bột theo sáng chế. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng sự tích tụ tốt thường được quan sát không xảy ra trong các loại bột theo sáng chế, hoặc chỉ ở mức độ rất thấp. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể, điều này là do vật liệu phủ được chọn và phương pháp phủ cụ thể.

Tốt nhất là, các loại bột theo sáng chế được sử dụng để điều chế các hợp kim carbua, trong đó có thể sử dụng cả các quá trình sản xuất thông thường và công nghệ sản xuất phụ gia để sản xuất.

Do đó, sáng chế còn đề cập đến việc sử dụng các hạt vật liệu cứng được bọc theo sáng chế và/hoặc của bột theo sáng chế trong các quá trình sản xuất thông thường. Các hạt và/hoặc bột có thể được xử lý, ví dụ, bằng luyện kim bột cổ điển thông qua việc định hình, ép, loại bỏ chất kết dính và thiêu kết, hoặc phương pháp thiêu kết ép nóng đẳng tĩnh (HIP: hot isostatic pressing). Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bước trộn phức tạp ngược dòng giữa vật liệu cứng và bột kim loại kết dính, đòi hỏi các tiêu chuẩn an toàn cao, thường cần thiết trong quá trình sản xuất có thể được bỏ qua một phần hoặc thậm chí hoàn toàn bằng cách sử dụng hạt vật liệu và bột theo sáng chế.

Sáng chế còn đề cập đến việc sử dụng các hạt vật liệu cứng được bọc theo sáng chế và/hoặc của bột theo sáng chế trong các quá trình sản xuất phụ gia. Trong các quá trình sản xuất như vậy, tốt nhất là bột và/hoặc các hạt vật liệu được sử dụng trực tiếp dưới dạng bột

nền, ở dạng bột phun tạo hạt hoặc là thành phần của mực in. Tốt hơn là, các quá trình sản xuất phụ gia là các quy trình nung chảy bột nền, chẳng hạn như thiêu kết laze có chọn lọc, công nghệ phun chất kết dính hoặc các phương pháp in trực tiếp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1a, Fig.1b và Fig.1c thể hiện các bước riêng biệt của quy trình điều chế theo sáng chế đối với loại carbua vonfram mịn WC DS100; trong đó:

Fig.1a thể hiện bột WC ban đầu với kích thước hạt là $1,04\ \mu\text{m}$ (FSSS);

Fig.1b thể hiện các hạt WC được phủ $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$;

Fig.1c thể hiện các hạt được phủ trong đó coban ở dạng kim loại, kích thước hạt được đo bằng phương pháp FSSS là $1,28\ \mu\text{m}$;

Fig.2 là hình ảnh khi phóng đại tám mươi nghìn lần các hạt WC được phủ bằng kim loại coban theo ví dụ 2 của theo sáng chế;

Fig.3 là hình ảnh hiển vi điện tử thể hiện quy trình điều chế theo sáng chế có thể được áp dụng cho tất cả các loại WC thông thường, trong đó từ trên xuống dưới, các ảnh hiển vi của 5 ví dụ được mô tả tương ứng cho WC, $\text{WC/CoO}_x(\text{OH})_y$, và WC/Co ; và

Fig.4 thể hiện các hạt WC được phủ trong đó lớp phủ được áp dụng theo phương pháp thông thường.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được mô tả rõ ràng hơn thông qua các ví dụ dưới đây, nhưng không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Trước tiên, dung dịch chứa các phức hợp coban amiacat được điều chế như sau:

a) 1145 g coban sulfat heptahydrat đã được hòa tan trong 4,5 lít nước, và trộn thêm 3 lít amoniac đậm đặc (25%) vào dung dịch này trong khi khuấy. Sau đó, không khí được đưa qua thủy tinh nóng chảy thấp trong 16 giờ. Kết tủa ban đầu của $\text{Co}(\text{OH})_2$ màu xanh bị hòa tan nhanh để thu được dung dịch màu đỏ đậm. Sau đó, đổ đầy nước chính xác đến 8,00 lít và mỗi 1.500 ml được sử dụng để phủ 400 g WC (5 loại khác nhau).

b) Quá trình phủ vonfram carbua với hợp chất coban hydroxit theo quy trình của sáng chế được thực hiện như sau: 2 lít nước được nạp vào trong lò phản ứng khuấy nhiệt, và 400 g WC được tạo huyền phù trong đó khi khuấy. Huyền phù sau đó được trộn thêm với

1.500 ml dung dịch phức coban hexa amiacat, và đổ thêm khoảng 0,5 lít nước để tạo thành 4 lít. Sau đó, dung dịch được làm nóng từ từ đến 80°C trong vòng 5 giờ bằng cách khuấy liên tục, sau đó tiếp tục khuấy ở nhiệt độ này trong 3 giờ nữa. Trong suốt thời gian này, tổn thất của chất lỏng do bay hơi được bù lại bằng cách đo lượng nước để giữ cho thể tích của huyền phù không đổi. Amoniac được loại bỏ, độ pH giảm từ 10 đến 6,6 đến 6,8, và huyền phù có màu nâu sẫm.

c) Huyền phù được lọc khi còn nóng, bánh lọc màu nâu sẫm được rửa bằng 2 lít nước ấm (ở nhiệt độ 60°C), sau đó sấy khô qua đêm trong tủ sấy ở nhiệt độ 90°C. Lượng thu được và các tính chất được phân tích của các vonfram carbua được phủ hợp chất coban hydroxit theo sáng chế được tóm tắt trong Bảng 1. Coban không kết tủa từ các dịch cái và các sản phẩm lọc được chuyển thành các muối coban (II) để có thể tái sử dụng.

d) Một phần của từng vonfram carbua thu được được phủ hợp chất coban hydroxit được khử như sau: Hai trăm gram các hạt được cân trong thuyền kim loại (Thermax). Thuyền được đặt vào lò nung dạng ống. Sau khi làm sạch bằng argon, hydro được đưa qua lò, và nhiệt độ được tăng lên với tốc độ 10°C/phút đến nhiệt độ ban đầu là 650°C. Nhiệt độ này được duy trì trong 2 giờ, sau đó gia nhiệt thêm ở 10°C/phút lên đến 750°C. Sau khoảng thời gian giữ 2 giờ ở 750°C, lò được làm mát bằng argon. Lượng thu được và các tính chất được phân tích của các vonfram carbua được phủ bằng coban kim loại theo sáng chế được tóm tắt trong Bảng 1.

Bảng 1:	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5
Các vonfram carbua được sử dụng (các loại tiêu chuẩn H.C. Starck Tungsten GmbH)					
Loại WC:	WC DS60	WC DS100	WC DS250	WC MAS900	WC MAS4000
Đường kính tương đương FSSS [μm]:	0,64	1,04	2,4	11,4	35
Phân bố kích thước hạt D ₅₀ [μm]:	0,81	1,26	3,24	13,2	51,9
Diện tích bề mặt riêng [m^2/g]:	1,70	1,01	0,45	0,09	0,03
Lớp phủ của các vonfram carbua với hợp chất coban hydroxit					
Khối lượng WC được nạp [g]:	400	400	400	400	400
Sản lượng của WC/CoO _x (OH) _y [g]:	466,6	457,0	465,3	458,3	467,1
Co [ma%]:	7,71	7,97	7,83	7,91	7,74

Phân bố kích thước hạt D_{50} [μm]:	9,58	7,64	13,89	15,18	63,2
Khử các vonfram carbua được phủ hợp chất coban hydroxit					
Khối lượng của WC/ $\text{Co}_x(\text{OH})_y$ được nạp [g]:	200	200	200	200	200
Sản lượng của WC/Co [g]:	187,2	191,4	188,0	190,8	187,1
Co [ma%]:	8,24	8,37	8,33	8,29	8,27
Đường kính tương đương FSSS [μm]:	1,02	1,28	3,26		
Phân bố kích thước hạt D_{50} [μm]:	10,49	8,49	15,74	18,06	68,5
Phân bố kích thước hạt [m^2/g]:	1,88	1,32	0,53	0,18	0,06

WC DS100 thương mại của công ty H.C. Starck vonfram GmbH với giá trị FSSS là 1,04 μm và diện tích bề mặt riêng BET là 1,01 m^2/g đã được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu trong ví dụ này (Ví dụ 2 trong Bảng 1). Giá trị D_{50} của phân bố kích thước hạt của bột WC được sử dụng là 1,2 μm . Sản phẩm cuối cùng WC/Co có giá trị FSSS là 1,28 μm và diện tích bề mặt riêng BET là 1,32 m^2/g . Giá trị D_{50} của phân bố kích thước hạt được đo bằng nhiễu xạ laze theo ISO 13320 là 8,5 μm . Hàm lượng coban được xác định là 8,4%. Kết quả so sánh cho thấy, diện tích bề mặt riêng (BET ISO 9277) và giá trị FSSS chỉ có sự thay đổi nhỏ. Sự thay đổi nhỏ cho thấy các hạt theo sáng chế có xu hướng kết tụ thấp. Do tính chất này, các loại bột theo sáng chế rất phù hợp để sử dụng trong các quá trình sản xuất thông thường của các thành phần hợp kim carbua, mà chúng có thể được ép thành các khối màu xanh lá cây. Do tính lưu động có được, bột cũng có thể được sử dụng cho các phương pháp sản xuất phụ gia, chẳng hạn như nóng chảy laze, trong đó thành phần thành phẩm được tạo thành ở dạng phụ gia.

Fig.2 là hình ảnh khi phóng đại tám mươi nghìn lần các hạt WC được phủ bằng kim loại coban theo ví dụ 2 của theo sáng chế.

Fig.3 là hình ảnh hiển vi điện tử thể hiện quy trình điều chế theo sáng chế có thể được áp dụng cho tất cả các loại WC thông thường, trong đó từ trên xuống dưới, các ảnh hiển vi của 5 ví dụ được mô tả tương ứng cho WC, WC/ $\text{Co}_x(\text{OH})_y$, và WC/Co.

Có thể thấy rằng lớp phủ được hình thành gần như hoàn hảo với độ dày lớp mỏng trong các bột WC mịn. Đối với các hạt WC lớn hơn, độ dày lớp tăng với cùng hàm lượng coban và các vết nứt khô hình thành trong WC được phủ bằng coban hydroxit. Quá trình

co ngót cũng xảy ra một cách tự nhiên trong quá trình khử, vì coban kim loại có mật độ cao hơn so với coban hydroxit. Cụ thể, đối với các loại WC thô, điều này dẫn đến sự hình thành các đảo coban kim loại trên bề mặt của các hạt WC. Tuy nhiên, các khu vực kim loại xấp xỉ với coban có kích thước nano không bị bong ra, nhưng vẫn bám chặt trên bề mặt của các hạt WC và phân bố rất đều trong túi bột.

Fig.4 thể hiện các hạt WC được phủ trong đó lớp phủ được áp dụng theo phương pháp thông thường. Do đó, các hạt WC được tạo huyền phù trong dung dịch CoSO_4 , dung dịch được làm nóng đến nhiệt độ 60°C , và NaHCO_3 đã được bổ sung vào. Các hạt thu được được phủ bằng coban cacbonat bazơ được đặt vào dòng hydro để khử coban cacbonat thành coban kim loại. Như thể hiện trên Fig.4, điều này dẫn đến phần lớn các hạt coban lớn được tách ra và không tạo thành lớp phủ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế các hạt vật liệu kim loại cứng được bọc bao gồm các bước sau:

a) chuẩn bị dung dịch nước chứa ít nhất một phức hợp coban amiacat;

b) bổ sung các hạt vật liệu kim loại cứng vào dung dịch nước để thu được huyền phù chứa các hạt vật liệu cứng được bọc với hợp chất coban hydroxit, trong đó thành phần hóa học của hợp chất coban hydroxit được biểu diễn theo công thức $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$, trong đó $y = z - 2x$, z thể hiện trạng thái oxy hóa của coban, với $2,9 \leq z \leq 3$, và $0 \leq x \leq z-2$; và

c) tách các hạt vật liệu kim loại cứng được bọc.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó hợp chất coban hydroxit được chọn từ nhóm bao gồm coban oxyhydroxit, coban hydroxit và hỗn hợp của chúng.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó vật liệu kim loại cứng là vonfram carbua (WC).

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó ít nhất một phức hợp coban amiacat là phức hợp coban hexa amiacat.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch nước ở bước a) được điều chế bằng cách trộn dung dịch nước chứa ít nhất một muối Co(II) với amoniac, và sau đó trộn hỗn hợp thu được với chất oxy hóa.

6. Quy trình theo điểm 5, trong đó muối Co(II) được chọn từ nhóm bao gồm sulfat, nitrat, clorua, axetat và hỗn hợp của chúng.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó huyền phù ở bước b) còn chứa natri hydroxit.

8. Bột chứa các hạt vật liệu kim loại cứng, khác biệt ở chỗ các hạt vật liệu kim loại cứng có lớp phủ hợp chất coban hydroxit, trong đó thành phần hóa học của hợp chất coban hydroxit được biểu diễn theo công thức $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$, trong đó $y = z - 2x$, z thể hiện trạng thái oxy hóa của coban, với $2,9 \leq z \leq 3$, và $0 \leq x \leq z-2$.

9. Bột theo điểm 8, trong đó các hạt vật liệu kim loại cứng được bọc được điều chế bằng quy trình bao gồm các bước sau:

a) chuẩn bị dung dịch nước chứa ít nhất một phức hợp coban amiacat;

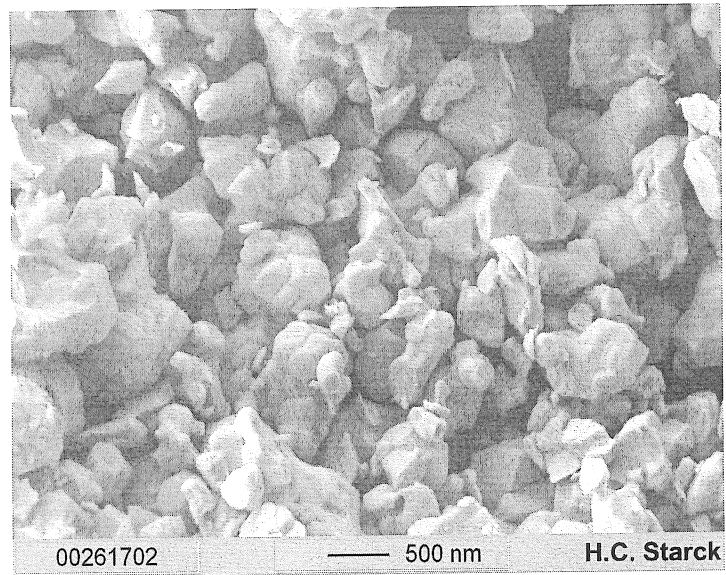
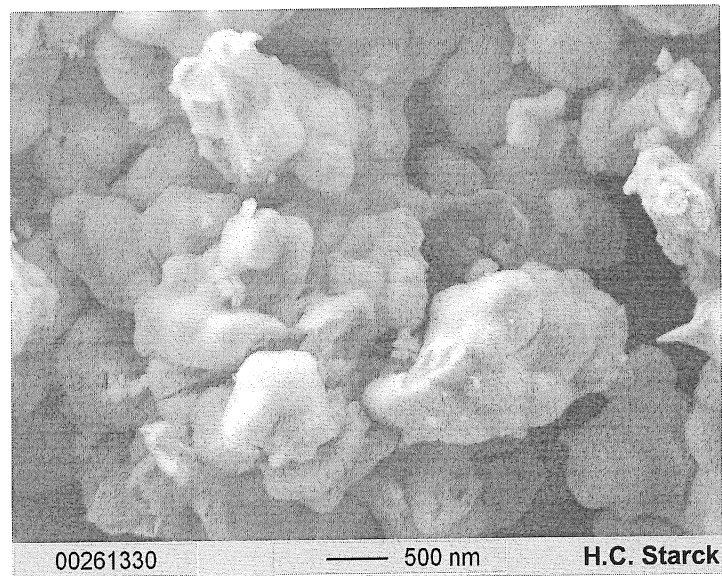
b) bổ sung các hạt vật liệu kim loại cứng vào dung dịch nước để thu được huyền phù chứa các hạt vật liệu cứng được bọc với hợp chất coban hydroxit; và

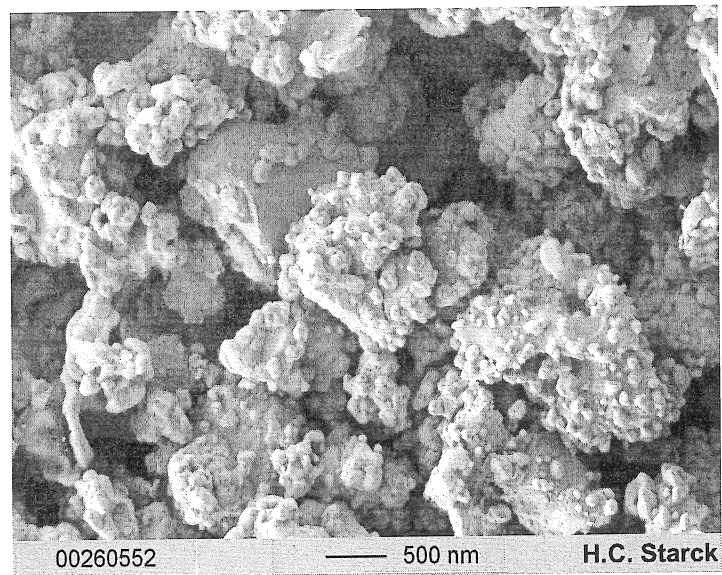
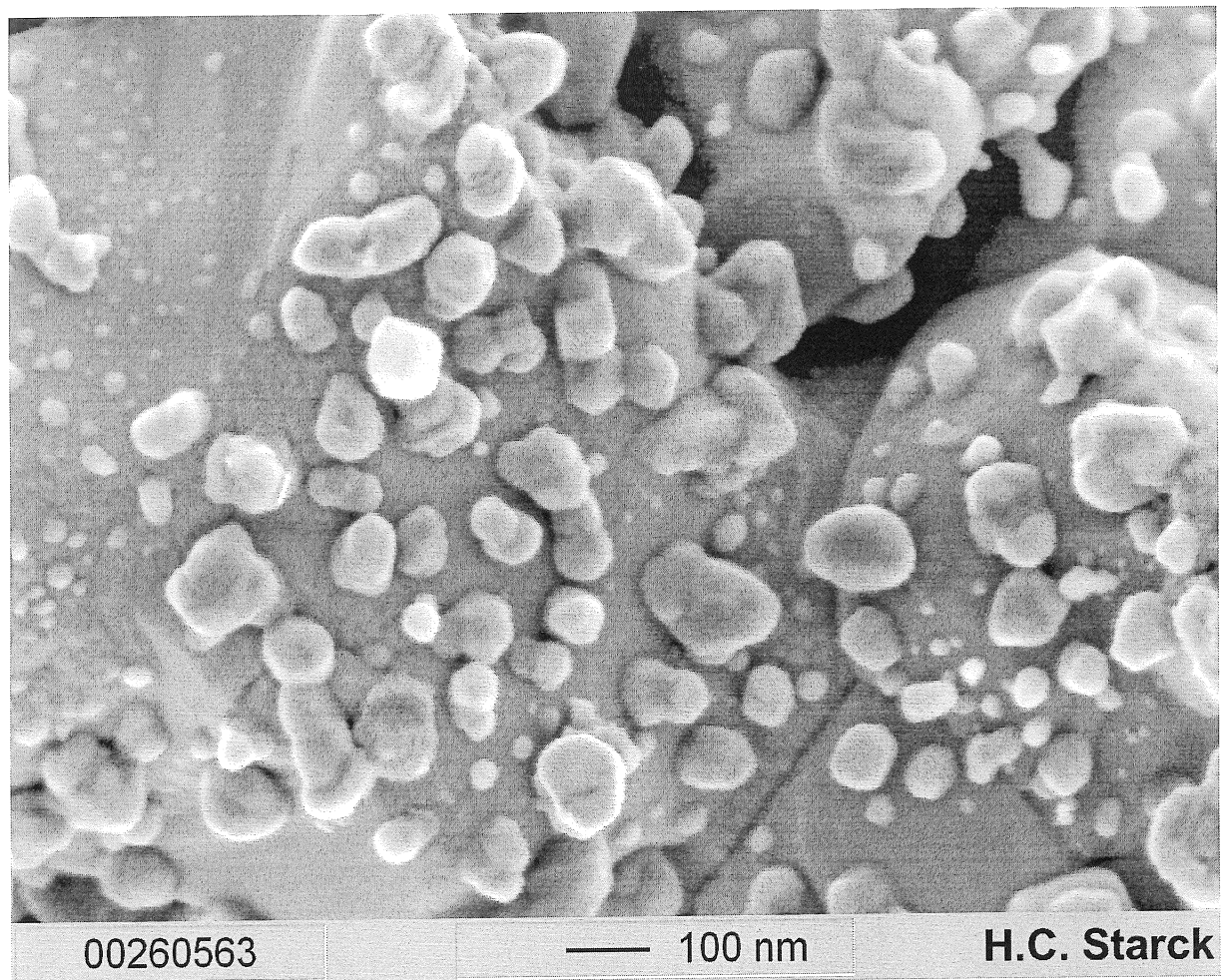
c) tách các hạt vật liệu kim loại cứng được bọc.

10. Bột theo điểm 8, trong đó lớp phủ chứa tối đa 20% trọng lượng bột.

11. Bột theo điểm 8, trong đó tỷ lệ kích thước hạt của các hạt vật liệu kim loại cứng được bọc so với kích thước hạt của các hạt vật liệu kim loại cứng không được bọc là từ 1,05 đến 15 như được xác định theo ISO 13320.

12. Bột theo điểm 8, trong đó tỷ lệ kích thước hạt theo bộ sàng phụ của Fisher Model (FSSS: Fisher Model Sub-Sieve Sizer: FSSS) của các hạt vật liệu kim loại cứng được bọc so với kích thước hạt theo FSSS của các hạt vật liệu kim loại cứng không được bọc là từ 1,01 đến 4 như được xác định theo tiêu chuẩn ASTM B330.

**Fig.1a****Fig.1b**

**Fig.1c****Fig.2**

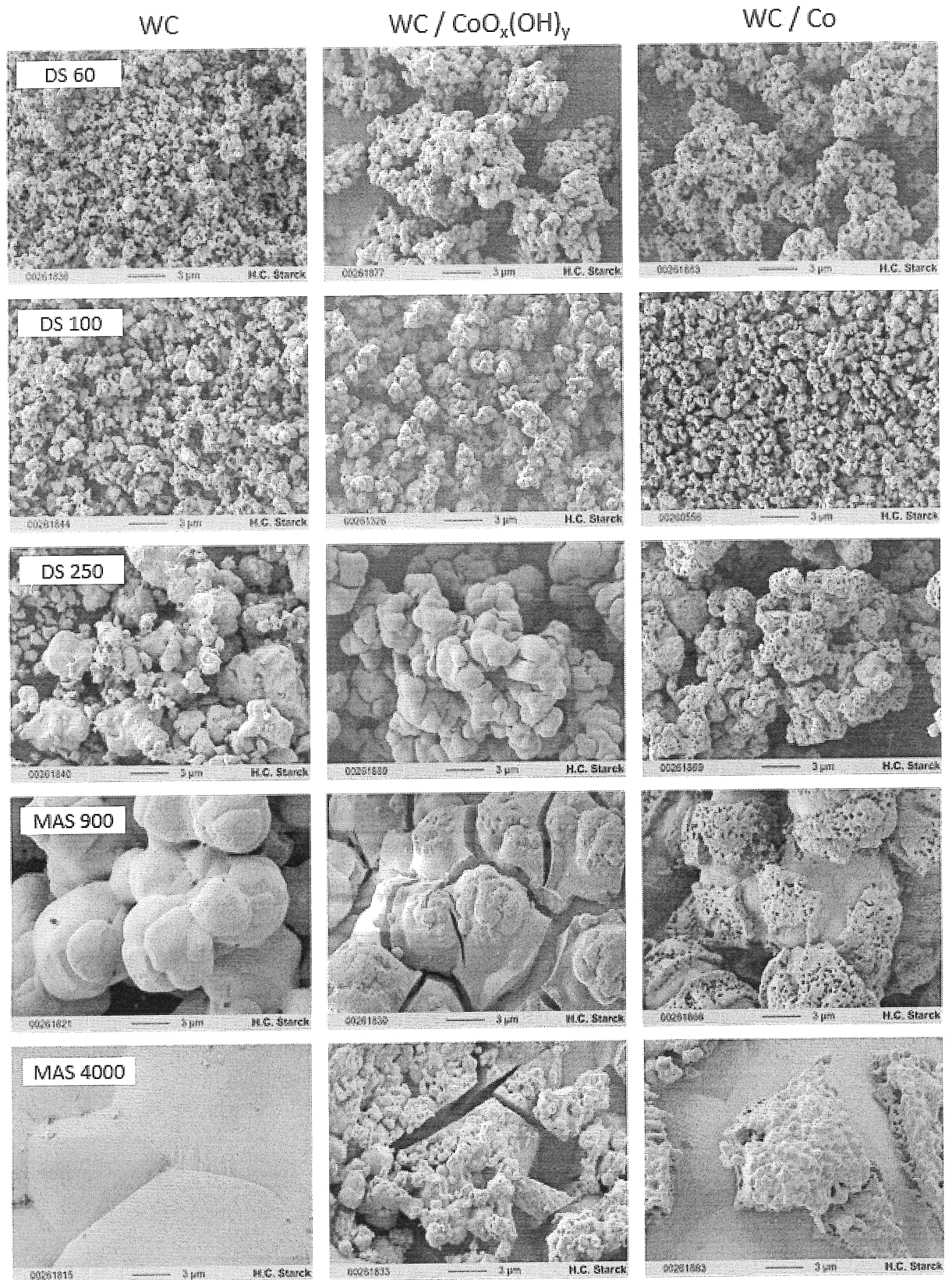
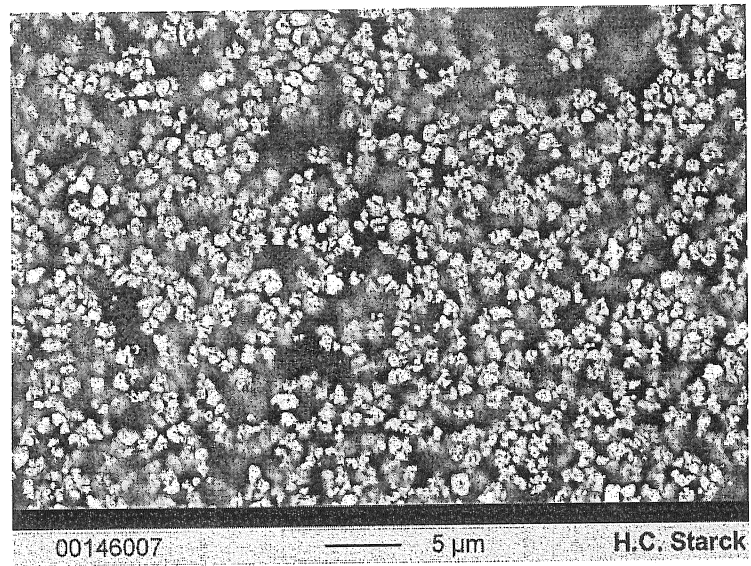


Fig.3

**Fig.4**