



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **58797** (13) **U**
(51) МПК (2011.01)
B01J 3/06 (2011.01)
B82B 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КАРБІДІВ МЕТАЛІВ ПЕРЕХІДНОЇ ГРУПИ

1

(21) u201011724

(22) 04.10.2010

(24) 26.04.2011

(46) 26.04.2011, Бюл.№ 8, 2011 р.

(72) СИЗОНЕНКО ОЛЬГА МИКОЛАЇВНА, ТАФТАЙ
ЕДУАРД ІВАНОВИЧ, РАЙЧЕНКО ОЛЕКСАНДР
ІВАНОВИЧ, БАГЛЮК ГЕННАДІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ,
ТОРПАКОВ АНДРІЙ СЕРГІЙОВИЧ, ЛИПЯН ЄВГЕН
ВАСИЛЬОВИЧ, ЗАЙЧЕНКО АНДРІЙ ДМИТРОВИЧ
(73) ІНСТИТУТ ІМПУЛЬСНИХ ПРОЦЕСІВ І ТЕХ-
НОЛОГІЙ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРА-
ЇНИ

2

(57) Спосіб отримання карбідів металів перехідної групи шляхом твердофазного синтезу при ударно-хвильовій дії на вихідний матеріал, який **відрізняється** тим, що як вихідний матеріал використовують суспензію порошку перехідного металу або композиції перехідних металів та 5-8% вуглецю в вуглеводневій рідині в співвідношенні твердої і рідкої фаз від 1:3 до 1:30, а твердофазовий синтез карбідів перехідних металів проводять при дії на суспензію високовольтними електричними розрядами напругою ≥ 50 кВ, швидкістю зростання струму ≥ 6 ГА/с та питомою енергією від 1000 до 4000 кДж/л.

Корисна модель належить до систем, які використовують для отримання карбідів, а саме для отримання карбідів металів перехідної групи, що використовують в порошковій металургії для отримання твердих сплавів та виготовлення ріжучого інструменту.

Аналогом способу, що заявляється, є спосіб отримання ультрадисперсних матеріалів (патент №2201798, Російська Федерація, МПК B01J3/08, опубл. 10.04.2003) при використанні високих тисків і температур, які розвиваються при детонації конденсованих вибухових речовин. Спосіб оснований на ударно-хвильовому навантаженні шару порошку вихідного матеріалу контактним зарядом вибухової речовини з наступним розльотом у вибуховій камері. Синтез проводять наступним чином: перед першим підривом вибухову камеру вакумують, наступні вибухи проводять в середовищі продуктів детонації при атмосферному тиску. Перед вакумуванням на дно вибухової камери наливають неполярну рідину або розчин поверхнево-активної речовини в дистильованій воді. В якості порошку вихідного матеріалу використовують гомогенну перемішану суміш порошків з температурою кипіння до 3000°K або порошок хімічного з'єднання з температурою розкладання до 3000°K.

Ознакою, яка збігається з суттєвою ознакою корисної моделі, що заявляється, є отримання карбідів перехідних металів, шляхом твердофаз-

ного синтезу при ударно-хвильовій дії на вихідний матеріал.

Причиною, яка перешкоджає одержанню очікуваного технічного результату, є те, що детонаційна обробка не дозволяє оброблювати великі об'єми матеріалу, так як вона не є циклічною.

Як прототип обрано ударно-хвильовий синтез нових надтвердих матеріалів (А.С.Юношев, В.В.Сильвестров Ударно-волновой синтез новых сверхтвердых материалов//VIII Забабахинские научные чтения, Снежинск 5-9 вересня 2005р.). Для синтезу була використана плоска ампула зберігання, елементи якої виготовлені з міді або нержавіючої сталі. Ударне навантаження здійснюють ударом пластини з дюралюмінію товщиною 5 чи 8 мм, які прискорені за допомогою вибуху до 5,3 та 3,4 км/с відповідно. Вихідні зразки виготовляють пресуванням порошку або суміші порошків з міддю, об'ємна доля міді змінюється від 0 до 80%. Синтез відбувається при тиску 35-36 ГПа. Після навантаження ампулу зберігання відкривають, продукт який зберігся відмивають в азотній кислоті для видалення міді та залишків ампули, промивають водою і висушують.

Ознаками, які збігаються з суттєвими ознаками корисної моделі, що заявляється, є отримання карбідів перехідних металів шляхом твердофазного синтезу при ударно-хвильовій дії на вихідний матеріал.

(13) **U**(11) **58797**(19) **UA**

Причиною, яка перешкоджає одержанню очікуваного технічного результату, є те, що цей метод дозволяє оброблювати матеріал разовим імпульсом, що в свою чергу не дозволяє синтезувати великі об'єми карбідів перехідних металів.

В основу корисної моделі, що заявляється, поставлено задачу удосконалити спосіб отримання карбідів металів перехідної групи шляхом заміни способу створення ударної хвилі, яка виникає в наслідок детонації вибухової речовини, ударними хвилями, що супроводжують високовольтні імпульсні розряди, та вибору вихідного матеріалу і параметрів обробки, що дозволить впливати на вихідний матеріал ударними хвилями циклічно, і за рахунок цього синтезувати карбіди перехідних металів з розміром менше за 0,4мкм у більших об'ємах.

Суть корисної моделі полягає в отриманні карбідів перехідних металів шляхом твердофазного синтезу при ударно-хвильовій дії на вихідний матеріал, згідно з корисною моделлю, як вихідний матеріал використовують суспензію порошку перехідного металу або композиції перехідних металів та 5-8% вуглецю в вуглеводневій рідині при співвідношенні твердої та рідкої фаз від 1:3 до 1:30, а твердофазний синтез карбідів перехідних металів проводять при дії на суспензію високовольтними електричними розрядами напругою ≥ 50 кВ, швидкістю зростання струму ≥ 6 ГА/с та питомою енергією від 1000 до 4000кДж/л.

Розкриваючи причинно-наслідковий зв'язок між ознаками способу, що заявляється, і технічним результатом, що досягається, необхідно відзначити наступне.

Ознаки "в якості вихідного матеріалу використовують суспензію порошку перехідного металу або композиції перехідних металів та 5-8% вуглецю в вуглеводневій рідині в співвідношенні твердої та рідкої фаз від 1:3 до 1:30" дозволяють захистити матеріал від окиснення в процесі обробки. Використання 5-8% вуглецю в вуглеводневій рідині сприяє ініціюванню пробою вуглеводневої рідини. Використання вихідного матеріалу в співвідношенні твердої і рідкої фаз від 1:3 до 1:30 сприяє ефективному впливу високовольтних імпульсних розрядів на вихідний матеріал для синтезу карбідів перехідних металів.

Ознаки "твердофазний синтез карбідів перехідних металів проводять при дії на суспензію високовольтними електричними розрядами напругою ≥ 50 кВ, швидкістю зростання струму ≥ 6 ГА/с та питомою енергією від 1000 до 4000кДж/л" дозволяють впливати на вихідний матеріал ударними хвилями циклічно, що призведе до синтезу карбідів перехідних металів у повному обсязі більших об'ємах вихідного матеріалу.

Суть корисної моделі пояснюється кресленнями, де на фіг.1 наведено графік залежності питомої поверхні порошку від інтегральної питомої енергії, на фіг.2 - мікрофотографія синтезованого матеріалу.

Спосіб здійснюють таким чином.

В якості вихідного матеріалу використовують суспензію порошку перехідного металу або компо-

зиції перехідних металів та 5-8% вуглецю в вуглеводневій рідині в співвідношенні твердої і рідкої фази від 1:3 до 1:30, заповнюють суспензією електророзрядну камеру та герметизують її. На електроди електророзрядної камери подають імпульси високої напруги та здійснюють дію на суспензію високовольтними електричними розрядами напругою ≥ 50 кВ, швидкістю зростання струму ≥ 6 ГА/с та питомою енергією від 1000 до 4000кДж/л.

Інтенсивна механічна дія ударних хвиль, що супроводжують високовольтні електричні розряди (швидкість яких складає 1600-1700м/с), на порошок приводить до його пластичної деформації та сприяє модифікації поверхні частинок за рахунок зміни структури, руйнування оксидних і адсорбованих шарів на поверхні частинок порошку. При обробці суспензії високовольтний електричний розряд впливає не тільки на порошок, але і на гас. Оскільки гас це суміш вуглеводнів (від C_{12} до C_{15}) при електророзрядній дії довгі вуглеводневі ланцюги розриваються з утворенням газоподібних вуглеводнів, а також до утворення активного нановуглецю та водню (див. патент України №77370, МПК7 C01B31/06, опубл. 15.11.2006). Наслідком цих процесів є зміна реакційної здатності реагуючої суміші - механічна активація, що сприяє ініціації хімічних перетворень і зростанню інтенсивності взаємодії активного нановуглецю, який утворився в результаті розпаду вуглеводневою рідини та порошку перехідного металу, а також значне подрібнення вихідного матеріалу.

Визначення параметрів високовольтних електричних розрядів, підбір концентрації суспензії та кількості введеного вуглецю, яка використовувалася при синтезі металів перехідної групи, визначалися експериментально.

Експериментально встановлено, що при співвідношенні твердої і рідкої фази, коли рідка фаза перевищує більш ніж в 30 разів тверду, синтез проводити не ефективно, так як дуже великий розкид твердої фази по всьому об'єму електророзрядної камери. При співвідношенні твердої і рідкої фази, коли рідка фаза менш ніж в 3 рази перевищує тверду, недостатньо кількості нановуглецю для протікання твердофазних реакцій.

Додаток до твердої фази суспензії 5-8% вуглецю необхідно для ініціювання пробою, якщо вуглецю менш ніж 5%, то виникає затримка пробою, або зовсім відсутнє формування каналу розряду, збільшення вуглецю ніж 8% не доцільно, так як в процесі обробки суспензії з гасу утворюється нановуглець, який підтримує необхідну концентрацію вуглецю в суспензії для протікання твердофазних реакцій між металевими порошками та нановуглецем.

Вибір напруги ≥ 50 кВ та швидкості зростання струму ≥ 6 ГА/с пов'язані з необхідністю створення хвиль стиснення в середовищі, які є ударними і впливають на диспергування матеріалу та протікання твердофазних реакцій.

Експериментально встановлено, що питомою інтегральною енергією менш ніж 1000кДж/л не достатньо для синтезу карбідів перехідних металів в повному обсязі, а використання питомої інтегральної енергії більш ніж 4000кДж/л не доцільно, так як

цієї енергії цілком достатньо щоб весь матеріал подрібнився та прореагував з нановуглецем.

Конкретний приклад

Спосіб було реалізовано при обробці порошку 70% Fe+25 % Ti+5% C, для якого границі міцності

складають для Fe - $\sigma_p=250\text{МПа}$, для Ti - $\sigma_p=340\text{МПа}$ та для C - $\sigma_p=3\text{МПа}$. Співвідношення твердої та рідкої фази 1:5. Параметри обробки наведено в таблиці

Таблиця

№ п/п	Напруга,и	Швидкість зростання струму \dot{I}	Питома енергія, W	Тиск в каналі розряду. P_k
	кВ	ГА/с	кДж/л	МПа
1	45	5	4000	700
2	50	28	800	1050
3	50	6	1000	1100
4	50	8	2000	1150
5	50	6	4000	1100

При обробці в режимі №1 тиск в каналі розряду не забезпечує формування ударних хвиль стиснення, тому здійснюється подрібнення порошків хвилями стиску, що призводить до здрібнення частинок до розміру 3мкм. При цьому не відбувається твердофазних реакцій в між металевими порошками та нановуглецем.

Обробка в режимі №2 забезпечує швидкість зростання струму 28ГА/с сприяє, що забезпечує тиску в каналі розряду $P_k=1050\text{МПа}$ та формування ударних хвиль, але дає незначні результати синтезу карбідів перехідних металів, тому що при питомій енергії 800кДж/л середній діаметр порошку становить 1,5мкм, цього недостатньо для повного протікання твердофазних реакцій..

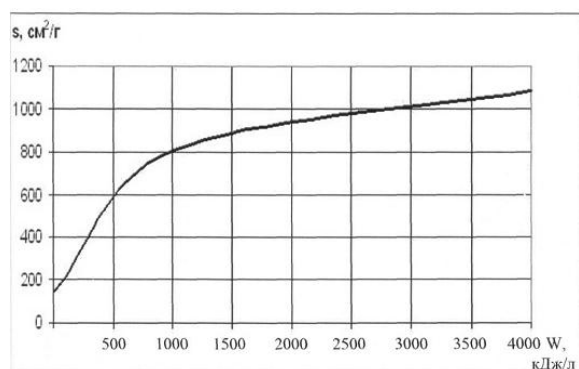
Обробка в режимі №3, який забезпечує швидкість зростання струму 6ГА/с,сприяє забезпеченню тиску в каналі розряду $P_k=1100\text{МПа}$ при питомій енергії 1000кДж/л,дозволила зменшити середній діаметр частинок порошку від $D_n=15\text{мкм}$ до $D_n=0,3\text{мкм}$ та синтезувати до 80% Fe_3C і TiC.

Збільшення швидкості зростання струму (режим №4) до 8ГА/с при питомій енергії 2000кДж/л дозволило зменшити розмір частинок до $\leq 0,4\text{мкм}$ та синтезувати Fe_3C , TiC у повному обсязі.

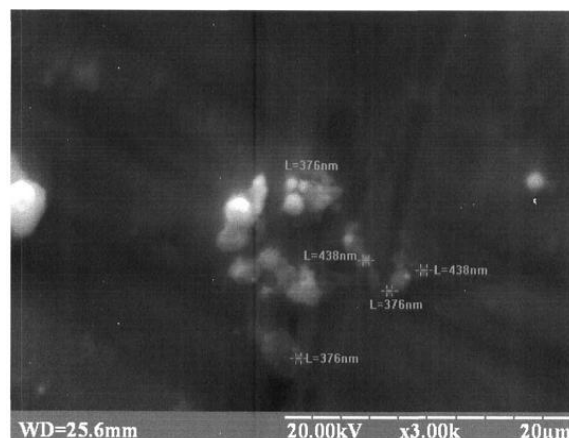
Збільшення питомій енергії 4000кДж/л (режим №5) дозволила при швидкості зростання струму 6ГА/с зменшити розмір частинок до $\leq 0,4\text{мкм}$ та синтезувати Fe_3C , TiC у повному обсязі. На фіг. 1 показано як збільшується питома поверхня порошку в залежності від питомої енергії високовольтних електричних розрядів. На фігурі 2 показана мікрофотографія синтезованого матеріалу.

Рентгеноструктурний аналіз показує, що у всій масі дослідженого порошку в рентгенівському спектрі зразків чітко фіксується поява ліній карбідів Fe_3C і TiC.

Таким чином використання способу дозволить впливати на вихідний матеріал ударними хвилями циклічно і за рахунок цього синтезувати карбіди перехідних металів з розміром менше за 0,4 мкм у більших об'ємах.



Фіг. 1



Фіг. 2