

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B22F 1/02

B22F 9/24

C22C 29/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95192347.1

[45]授权公告日 2001 年 7 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1068264C

[22]申请日 1995.3.30 [24]颁证日 2001.4.19

[21]申请号 95192347.1

[30]优先权

[32]1994.3.31 [33]SE [31]9401150-9

[86]国际申请 PCT/SE95/00342 1995.3.30

[87]国际公布 WO95/26843 英 1995.10.12

[85]进入国家阶段日期 1996.9.28

[73]专利权人 桑德维克公司

地址 法国桑德维肯

共同专利权人 欧洲钨粉公司

[72]发明人 S·安德森 M·伯尼奥 N·查尔登

M·穆哈麦德

[56]参考文献

US4539041

US4539041 1985.9.3 B22F9/00

WO9218656 1992.10.29 B22F1/02

审查员 23 55

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

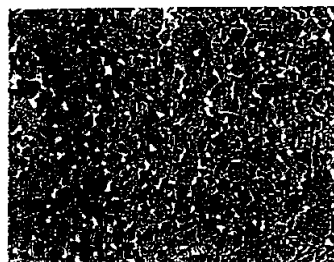
代理人 徐汝巽

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 制备金属复合粉末的方法

[57]摘要

本发明涉及一种新的制备硬质材料的方法。在使所说粉末保持在悬浮体中的同时,用一种多元醇从一种适当的盐还原金属,从而在液相中用钴和/或镍涂敷硬质成分粉末。多元醇的作用是溶剂又是还原剂,且其存在的量是多元醇的摩尔数是金属的摩尔数的至少 5 倍以上。由此在硬质成分粉末表面形成钴和/或镍的均匀分布,并不会形成纯金属的岛状分布。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种在溶液中制备涂敷 Co 和 / 或 Ni 的硬质成分粉末的方法, 包括在使所说的硬质成分粉末保持在悬浮体中的同时用一种多元醇液相还原 Co 和/或 Ni 的盐并在所说的硬质成分粉末的表面上淀析 Co 和/或 Ni 金属, 多元醇的作用既是溶剂, 同时又是还原剂, 所用的多元醇的数量是: 多元醇的摩尔数是金属的摩尔数的至少 5 倍以上。

说明书

制备金属复合粉末的方法

本发明涉及一种制备金属复合材料例如硬质合金的粉末的方法。

常被称为金属陶瓷的硬质合金和钛基碳氮化物合金含有在主要基于 Co 和 / 或 Ni 的粘合剂相内的基于 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 和 / 或 W 的碳化物，氮化物和 / 碳氮化物的硬质成分。它们是用粉末冶金方法制造的，即碾磨含有能形成硬质成分和粘合剂相的粉末的粉末混合物，加压成型和烧结。

碾磨是一种高强度的粉碎过程，要使用不同大小的碾磨机并借助于碾磨体。碾磨时间在几个小时至几天的范围内。据认为，为了在已碾磨过的混合物中得到均匀分布的粘合剂相，碾磨是很必要的；更进一步地认为高强度的磨碎能使混合物产生活性，该活性能进一步促进致密结构的形成。

GB346 473 公开了一种制造硬质合金体的方法。它不是进行碾磨，而是用电解法使粘合剂相覆盖在硬质成分的晶粒上，再加压成型，烧结成致密结构。然而，这种方法和其它类似方法不适于大规模工业生产硬质合金，在现在的硬质合金工业中几乎无例外地使用碾磨。但是，碾磨有其缺点。长时间的碾磨使碾磨体受到磨损，污染了已磨碎好的混合物，从而必须对其进行补偿。而且在碾磨过程中碾磨体也能破碎并存留在烧结体的结构中。进而，即使延长碾磨时间也有可能得到不规则分布的而不是完全均质的混合物。为了确保烧结体中的粘合剂相呈均匀分布，须在比所需温度还要高的温度下进行烧结。

含有两种或多种成分的烧结金属复合材料的性质在很大程度上取决于起始原料混匀的程度。两种或多种颗粒的完全混合物，尤其当其中一种成分是微量组成（普通金属复合材料中的粘合剂相就是

这种情况)时,很难得到。实际上,在长时间混合后得到的是无规则的而不是完全均质的混合物。在后一种情况下为了得到成分的有序混合,可把微量成分以涂层形式引入。可使用不同的化学技术得到该涂层。一般地要求在被涂敷成分和涂层之间存在几种相互反应,即吸附、化学吸附、表面张力或任何类型的粘附。

US4539 041 揭示了为人熟知的多元醇工艺。今天这种工艺被用来生产小粒径的钴和镍金属粉末。这些金属粉末能例如用于象 WO SE 92/00234 中所揭示的硬质材料的生产。在这种工艺中,利用一种多元醇例如乙二醇、二甘醇或丙二醇把一些过渡金属例如 Co、Ni、Cd、Pb 以及更易还原的金属例如铜和贵金属还原成金属状态。在大约 24 小时可得到完全还原,这种金属以细粉末的形式淀析。反应是通过溶液进行的,多元醇的作用既是溶剂,同时又是还原剂。

可以看出,现有技术制备金属复合粉末的方法存在以下缺点:一是碾磨体对金属复合粉末混合物的污染,二是难以得到两种或多种成分的完全均匀混合物,尤其是当其中一种成分的含量较少时。

本发明目的是提供一种利用多元醇工艺在溶液中制备涂敷 Co 和 / 或 Ni 的硬质成分粉末的方法,它很好地解决了现有技术方法中存在的上述缺点,可以工业化规模提供生产硬质合金所需的各成分均匀混合的金属复合粉末。

因此,本发明提供了一种在溶液中制备涂敷 Co 和 / 或 Ni 的硬质成分粉末的方法,包括在使所说的硬质成分粉末保持在悬浮体中的同时用一种多元醇液相还原 Co 和 / 或 Ni 的盐并在所说的硬质成分粉末的表面上淀析 Co 和 / 或 Ni 金属,多元醇的作用既是溶剂,同时又是还原剂,所用的多元醇的数量是:多元醇的摩尔数是金属的摩尔数的至少 5 倍以上。

根据本发明,以悬浮体形式存在于含有 Co 和 / 或 Ni 的适当盐的多元醇溶液中的硬质成分粉末,在多元醇还原钴和镍的过程中在其表面上得到 Co 和 / 或 Ni 金属的淀析。金属以很均匀的分布淀析在碳化物的表面上,没有形成单独的岛状分布,尤其发现,与没有

任何硬质成分存在时的还原所需的反应时间相比，当把硬质成分保持为悬浮体形式时反应速度显著提高。这表明硬质成分对还原有催化效果。与钴的还原相比，镍还原时反应多少快些，产率多少高些。两种情况下淀析的金属颗粒都是球形的，但镍的粒径小于钴的粒径。

根据本发明的方法，Co 和 / 或 Ni 的氧化物，氢氧化物或盐被溶解在过量的多元醇中，优选地为乙二醇、二甘醇或丙二醇。过量是指多元醇的摩尔数是 Co 和 / 或 Ni 的摩尔数的 5 倍以上，优选地大于 10 倍。多元醇的作用既是一种溶剂，同时又是一种还原剂。在溶液中加入要进行涂敷的硬质成分粉末，例如 WC, (Ti, W)C, (Ta, Nb)C, (Ti, Ta, Nb)C, (Ti, W)(C, N), TiC, TaC, NbC, VC 和 Cr₃C₂，优选地例如通过射流粉碎使粉末充分解团聚。硬质成分的含量是按照所需的最终组成并结合考虑 Co 和 / 或 Ni 的产率为大约 95% 而选择的。边搅拌边把溶液加热到沸腾，并使其沸腾大约 5 小时，同时通过蒸馏除去挥发性产物。反应完全时把多元醇从反应混合物中除去，用乙醇洗涤粉末。离心并在 40℃ 下干燥大约 24 小时。

涂敷的粉末或者单独或者与其它涂敷的硬质成分粉末和 / 或未涂敷的硬质成分粉末和 / 或粘合剂相金属和 / 或碳一起与成型剂在乙醇中混合成淤浆以得到所要的组成。然后以通常方式干燥淤浆，成型并烧结以得到在粘合剂相内的硬质成分的烧结体。

图 1、图 3 和图 4 是 5000× 下的根据本发明的方法制备的涂敷有 Co 或 Ni 的 WC- 或 (Ti, W)C- 粉末的显微照片、图 2 和图 5 是用根据本发明的粉末制备的硬质合金体的烧结结构。

实施例 1

以下述方式制备涂敷有 6% Co 的 WC: 把 480g WC 悬浮在 600ml 乙二醇中，干物质的含量为 44wt%。在该悬浮体中边搅拌边加入 51.34g 氢氧化钴，加热悬浮体直至沸腾。使用过量的乙二醇（乙二醇的摩尔数是钴的摩尔数的 20 倍）。强烈搅拌该反应混合物并加热

使它沸腾 5 小时，同时通过蒸馏从反应混合物中除去挥发性副产物。反应完全时从反应混合物中除去乙二醇，用乙醇冲洗粉末，离心并在 40℃ 干燥大约 24 小时。

涂敷粉末的 X 射线粉末衍射谱线表明它只含有纯 WC 和 Co 金属。没有检测出其它相。钴的产率为大约 94%。

图 1 是 5000× 下的涂敷有 Co 的 WC 粉末的显微照片。钴的粒径为 1-2 μm。看起来钴很均匀地分布于碳化物上，没有形成任何岛状分布。涂敷有 6% 钴金属的 WC 的平均粒径与纯 WC 的大约相同，它证实了这种结论即没有形成任何钴金属岛状分布。根据标准工艺，将粉末与聚乙二醇混合，加压成型并烧结。得到如图 2 所示的致密结构。

实施例 2

以下述方式制备涂敷 3% 钴的 (Ti, W) C: 把 310g (Ti, W) C 悬浮在 400ml 乙二醇中，干物质的含量为 43wt%。在搅拌的同时加入 16.09g 氢氧化钴，加热悬浮体直至沸腾。使用过量的乙二醇（乙二醇的摩尔数是钴的摩尔数的 40 倍）。在强烈搅拌条件下使反应混合物沸腾 5 小时，同时通过蒸馏从反应混合物中除去挥发性副产物。反应完全后从反应混合物中除去乙二醇，用乙醇冲洗粉末、离心并在 40℃ 干燥大约 24 小时。

涂敷粉末的 X 射线粉末衍射谱线表明它们只含有 (Ti, W) C 和 Co 金属。没有检测出其它相。

图 3 是 5000× 下涂敷 Co 的 (Ti, W) C 粉末的显微照片。涂敷 3% Co 金属的 (Ti, W) C 的平均粒径与纯 (Ti, W) C 的相同，它证实了这一结论即没有形成任何钴金属的岛状分布，这种情况下 Co 量太低，不能评价其分布。

实施例 3

以下述方式制备涂敷 6% 镍的 WC: 把 490g WC 悬浮在 580ml 乙二醇中，干物质的含量为 46wt%。向此悬浮体中在搅拌的同时加入 52.19g 氢氧化镍，加热悬浮体直至沸腾。加入 12ml 2.5M H₂SO₄

(总共液相的 2%) 以提高氢氧化镍的溶解度。使用过量的乙二醇(乙二醇的摩尔数是钴的摩尔数的 20 倍)。在强烈搅拌下使反应混合物沸腾 4 小时, 同时通过蒸馏不断去除挥发性副产物。反应完全后把乙二醇从反应混合物中去除掉, 用乙醇冲洗粉末, 离心并在 40℃ 干燥 24 小时。

涂敷粉末的 X 射线衍射谱线表明它只包含 WC 和 Ni 金属, 没有检测出其它相。Ni 的产率为 98%。

图 4 是 5000× 下涂敷 Ni 的 WC 粉末显微照片。镍的粒径为 0.5 μm 左右。看起来镍很均匀地分布在碳化物上, 没有形成任何岛状分布。涂敷 6% 镍金属的 WC 的平均粒径大于纯 WC 的平均粒径, 其原因在于一定程度的团聚。根据标准工艺, 用聚乙二酸混合该粉末, 加压成型并烧结。得到如图 5 所示的致密结构。

实施例 4

以下述方式制备涂敷 11% Co 的 (Ti, W) C: 把 462.8g (Ti, W) C 悬浮在 700ml 乙二醇中, 在搅拌的同时加入 95.97g 氢氧化钴, 并加热悬浮体直至沸腾。乙二醇的过余量是 12 倍(乙二醇的摩尔数是钴的摩尔数的 12 倍)。在强烈搅拌下使反应混合物沸腾 5 小时, 同时通过蒸馏从反应混合物中去除挥发性副产物。反应完全后把乙二醇从反应混合物中除掉, 用乙醇冲洗粉末, 离心并在 40℃ 干燥大约 24 小时。

涂敷粉末的 X 射线粉末衍射谱线表明它只含有 (Ti, W) C 和 Co 金属。没有检测出其它相。钴很均匀地分布于碳化物上, 没有形成任何岛状分布。产率为大约 94%。

实施例 5

使用 489g WC 和 57.9g 氢氧化钴重复实施例 1, 但只用半量的乙二醇即乙二醇的过余量只有 10 倍(乙二醇摩尔数是钴的摩尔数的 10 倍)。得到与实施例 1 中的相同结果, 但产率降到大约 85%。

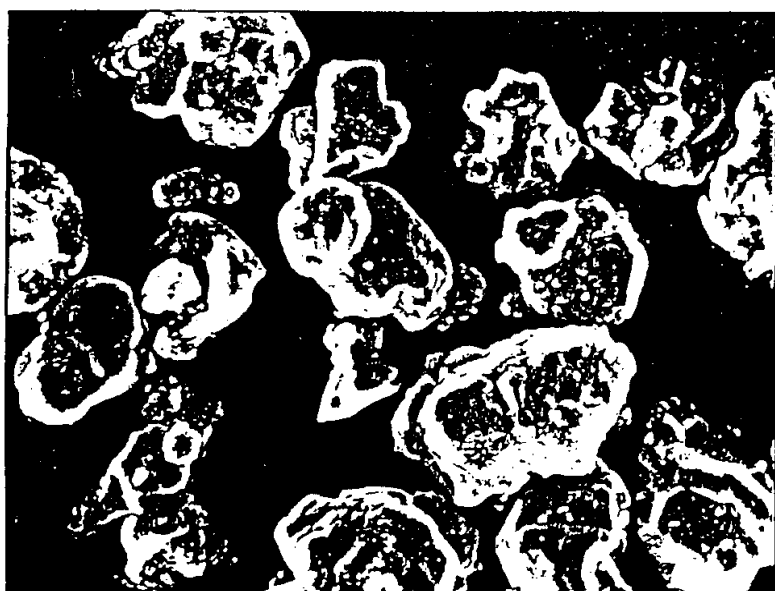


图. 1

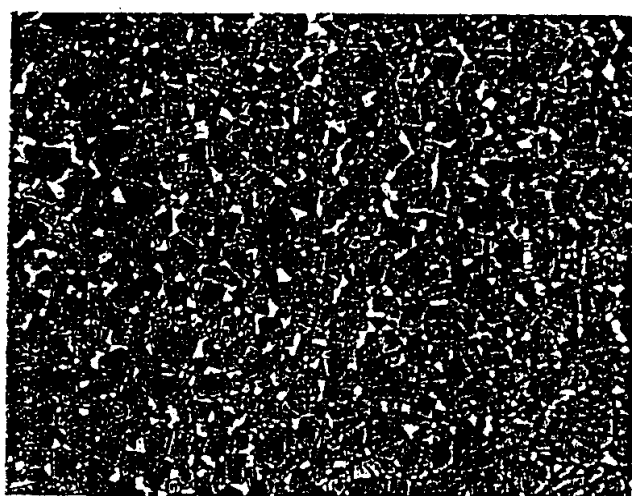


图. 2



图. 3

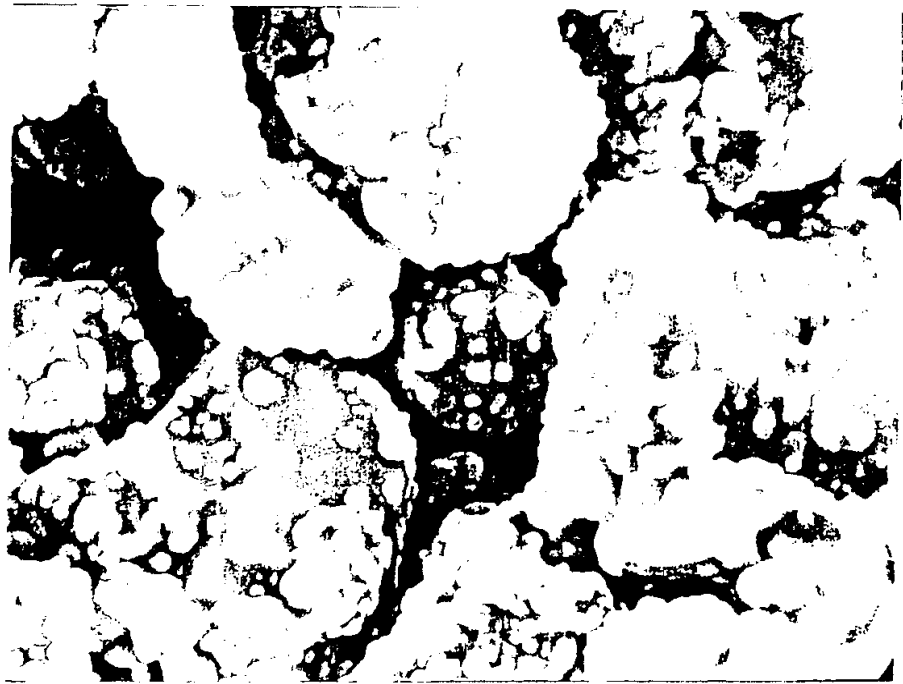


图. 4

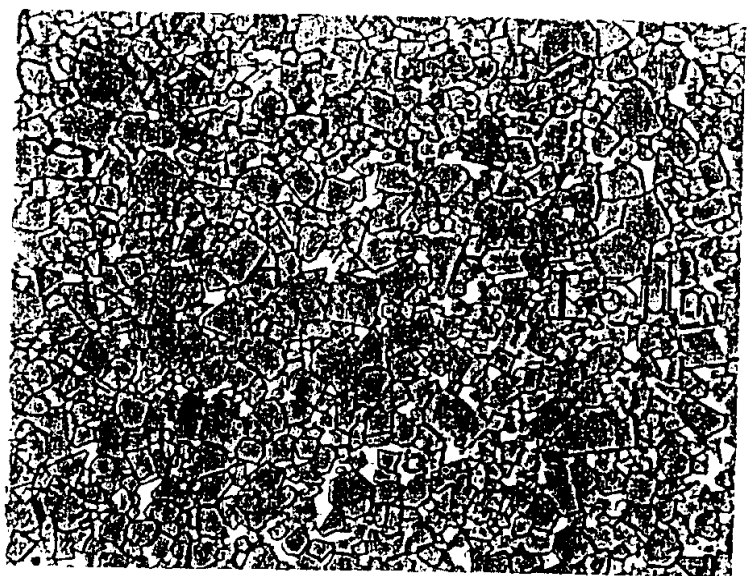


图. 5