

402640

公告本

申請日期	85.4.7
案 號	85105111
類 別	27B 3/00, 1401B 4/00

A4
C4Int. Cl⁶

402640

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鈷金屬團塊，其製法及其用途
	英 文	Cobalt metal agglomerates, process for the production thereof and use thereof
二、發明 人	姓 名	1. 葛亞斯 Astrid Gürge 2. 麥喬利 Juliane Meese-Marktscheffel 3. 那迪克 Dirk Naumann 4. 歐阿米 Armin Olbrich 5. 史法蘭 Frank Schrupf 1. - 5. 皆德國籍
	國 籍	1. 德國古斯萊區喜特登路1號 Hinter den Brüdern 1, 38640 Goslar, Germany 2. 德國古斯萊區蓋夫路16號 Kiefernbrink 16, 38642 Goslar, Germany
	住、居所	3. 德國巴哈烈區古史路14a Goethestr. 14a, 38667 Bad Harzburg, Germany 4. 德國喜森區亞特度路20號 Alte Dorfstr. 20, 38723 Seesen, Germany 5. 德國古斯萊區亞伯曲路12號 Abzuchtstr. 12, 38640 Goslar, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商史塔克有限公司 H.C. Starck GmbH & Co. KG
	國 籍	德國籍
	住、居所 (事務所)	德國古斯萊區史力克街78-91號 Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar, Germany
	代 表 人 姓 名	柯彼得(Mr. Peter Kählert) 駱慕特(Mr. Helmut Raulwing)

402640

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申請專利，申請日期：西曆1995年案號：195 19 331.8 ☐有 ☒無主張優先權
5月26日

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

專利申請案第85105111號
ROC Patent Appln. No.85105111
中文說明書修正第11頁 - 附件(二)
Amended Page 11 of the Chinese Specification - Encl. II
(民國 86 年 11 月 26 日修正並送呈)
(Amended & Submitted on November 26, 1997)

圖式簡單說明

圖 1 說明製自實例 3 之本發明鈷金屬粉末團塊之經燒結物件之硬度值，其呈燒結溫度之函數，與製自市購可得之超微細與特別微細鈷金屬粉末之經燒結物件比較。

圖 2 說明製自實例 3 之本發明鈷金屬粉末團塊之經燒結物件之密度，其呈燒結溫度之函數，與製自市購可得之超微細與特別微細鈷金屬粉末之經燒結物件比較。

圖 3 顯示根據實例 3 製得之本發明鈷金屬粉末團塊 5000 及 15000 倍放大之掃描式電子顯微照片。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

五、發明說明(1)

本發明係關於由花生形之一級粒子所組成之鈷金屬團塊，其製法及其用途。

細分鈷金屬主要係作為堅硬金屬及切割工具製造上之黏結劑使用，該切割工具係以各種堅硬材料為基礎，譬如WC、金剛石、SiC及CBN。例如在金剛石工具製造上使用之鈷金屬，必須符合特定要求條件。首先，其包括應避免譬如Al、Ca、Mg、S及Si之雜質，因為此等元素易於與鈷金屬粉末中之殘留氧形成安定氧化物，因此在片段中造成不想要之多孔性。

尤其是當使用合成金剛石製造片段時，亦必須僅使用具有極活性燒結性質之鈷金屬粉末，例如在此情況中需要最低密度8.5克/立方公分。此等密度應在低達 $< 900^{\circ}\text{C}$ 之燒結溫度下達成，因為金剛石可能會在較高溫度下轉化成石墨。若鈷金屬之燒結活性不充分，則足夠之硬度不會達成。在環形鑽錐或切割工具所曝露之極端應力下，石粉之研磨作用會導致金剛石或其他堅硬材料之深沖蝕及不想要之脫離，及因此損失切割性能。

根據先前技藝，所使用之鈷金屬，一方面係呈霧化鈷金屬粉末與氫還原粉末之混合物形式，例如在 DE-A 4 343 594 中所揭示者，另一方面為超微細與特別微細級之鈷金屬粉末。

超微細粉末係以其FSSS值 < 1.0 微米，而與具有FSSS值在1.2與1.4微米間之特別微細粉末區別。

上述鈷金屬粉末之小粒子尺寸及所形成之大表面積，會

五、發明說明(2)

促進大氣氧與濕氣之吸收，其經常會導致粉末之流動性減退。

本發明之目的，因此係為提供一種燒結活性鈷金屬，其不會顯示所述缺點，但確實會允許製造具有提高密度與硬度之片段。

目前已証實能夠提供一種顯示此等所需性質之鈷金屬粉末。

其係為由花生形之一級粒子所組成之鈷金屬團塊，其特徵在於該一級粒子具有平均粒子大小在0.1至0.7微米之範圍內。此等鈷團塊係為本發明之主題。其較佳係具有一種球形二級結構，其平均團塊直徑為3至50微米，較佳為5至20微米。由於其球形二級結構，故其特徵是具良好流動性質。

此不規則細長之一級粒子，較佳係具有平均粒子長度為0.5至1微米，且直徑大致上係 < 0.5 微米。

圖3顯示根據實例3所製成本發明鈷金屬粉末團塊之5000與15000倍放大之掃描式電子顯微照片。

根據本發明鈷金屬團塊之比表面積(使用 DIN 66 131之氮單點方法測定)較佳為2至6 平方米/克。一級粒子之此等表面積與小粒子尺寸，係負責根據本發明鈷金屬團塊之提高的燒結活性，可在低達700°C 之溫度下，自其產生具有密度為8.5 克/立方公分之經燒結物件。

圖2 與表2 係說明製自根據實例3 所製成之本發明鈷金屬粉末團塊之經燒結物件之密度，作為燒結溫度之函數，

五、發明說明(3)

與製自市購可得之超微細與特別微細鈷金屬粉末之經燒結物件比較。

硬度值110 HR_B 可在僅達620°C之溫度下熱壓製片段達成。此等硬度值係為迄今所達成者最高之一。關於先前技藝之鈷金屬粉末，對 HR_B 值為110而言，係需要大約780°C之燒結溫度。

圖1與表1係說明製自本發明鈷金屬粉末團塊之經燒結物件之硬度值，作為燒結溫度之函數，與製自市購可得之超微細及特別微細鈷金屬粉末之經燒結物件比較。可清楚地見及，提高之硬度值係在溫度低達620°C下，使用根據本發明之鈷金屬粉末獲得，再者，此硬度值在高達900°C之整個溫度範圍內仍保持恒定。這對燒結複合堅硬材料及鑽孔工具之製造者，提供大的製造寬容度，而不必擔心因鈷黏合劑之不同硬度值所造成之任何品質波動。

本發明亦提供一種製造根據本發明鈷金屬團塊之方法。

此方法之特徵在於，於第一個階段中，係將通式 CoX_2 之鈷(II)鹽水溶液，其中 $X^- = Cl^-、NO_3^-$ 及/或 $1/2SO_4^{2-}$ ，在連續操作之管狀流動反應器中，與鹼金屬及/或銨之碳酸鹽及/或氫碳酸鹽之水溶液反應，並激烈攪拌。此反應之溫度範圍於此處較佳係在60與90°C之間。在此方法中，與習用沉澱方法大不相同，並未形成棒狀之結晶碳酸鈷，反而是形成球形鹼性碳酸鈷。將其過濾及洗滌，直到不含中性鹽為止。將所形成之鹼性碳酸鈷，在進一步處理階段中，藉由添加鹼液而轉化成球形氫氧化鈷(II)，因此達成

五、發明說明(4)

二級形態學，然後使用適當氧化劑氧化，而產生氫氧化氧化鈷(III)，非均質物， $\text{CoO}(\text{OH})$ 。適當氧化劑為特別是次氯酸鹽、過氧重硫酸鹽、過氧化物。目前已令人驚訝地發現氫氧化鈷(II)之氧化而產生非均質物，係伴隨著一級粒子大小之減少，而同時完全達成二級形態學。當非均質物接著在300至800°C之寬廣溫度範圍內被還原成鈷金屬時，此0.3至1.0微米之微細粒子大小係被保持著。氣態還原劑，譬如氫、甲烷、一氧化二氮及/或一氧化碳，較佳係在350至650°C之爐溫下使用。

與習用已知特別微細及超微細鈷粉末不同，根據本發明之鈷金屬團塊，由於其球形二級結構，故具有極良好流動性質。

由於所述之性質，故根據本發明之鈷金屬粉末，特別適合作為堅硬金屬及/或金剛石工具製造上之黏結劑。應注意的是，鈷金屬粉末團塊於此處可有利地單獨使用，及與其他黏結劑金屬併用。

因此，本發明係提供根據本發明之鈷金屬團塊於製造經燒結鈷物件及製造複合經燒結物件上之用途，該複合經燒結物件係以鈷金屬及來自包括金剛石、CBN、WC、SiC及 Al_2O_3 之堅硬材料為基礎。

由於根據本發明鈷金屬粉末團塊之良好流動性質及微細一級結構，故其亦特別適合用以摻入含有氫氧化鎳之陽極組合物中，此陽極組合物係在以鎳/鎘或鎳/金屬氫化物技術為基礎之可再充電式電池組中。

五、發明說明(5)

在所謂成形循環期間，鈷金屬係根據其電位首先被氧化成鈷(II)。在鹼性電解質(30%KOH 溶液)中，其會形成可溶性鈷化物(II)，及因此均勻地分佈在電極組合物內。於進一步充電時，其最後會以導電性 $\text{CoO}(\text{OH})$ 層沈積在氫氧化鎳粒子上，因此允許氫氧化鎳在蓄電池中進行所要之充分利用性。所述鈷金屬粉末之陽極溶解，全部均會較快速及更有效地自然進行，較微細者係為其一級結構，或較大者係為其金屬粉末之表面積。

本發明因此亦提供根據本發明之鈷金屬團塊作為製造鹼性蓄電池組中陽極成份之用途，該電池組係以鎳 / 鎘或鎳 / 金屬氫化物技術為基礎。

本發明係以下文實例說明，但其並非構成任何限制。

實 例實例 1

將20升之水引進流動攪拌反應器中，並加熱至 80°C 。將5升 / 小時之1.7莫耳 CoCl_2 溶液及19升 / 小時之0.9莫耳 NaHCO_3 溶液，連續計量至反應器中，並激烈攪拌。一旦已達到穩定狀態，則將所形成之產物自反應器溢流排放，過濾及以水洗滌，直到不含中性鹽為止。然後，在 $T=80^{\circ}\text{C}$ 下，使產物乾燥至恒重。

依此方式獲得之鹼性碳酸鈷之化學分析，發現Co含量為54.3%，且碳酸鹽含量經測定係在32.3%。

五、發明說明(6)

實例 2

將根據實例1 所製成之500克鹼性碳酸鈷，懸浮在2升水中。將此懸浮液與已溶解於1.5升水中之200克NaOH合併，加熱至60°C，並攪拌1小時。將產物過濾及以3升熱水洗滌。趁仍潮濕時，將濾餅再懸浮於2升水中，並在1.5小時內，使用700毫升H₂O₂(30%)，於45°C之溫度下進行氧化。於添加完成時，持續再攪拌0.5小時，然後將產物過濾，以2升熱水再洗滌及在80°C下乾燥至恒重。獲得420克具有團塊D₅₀值為10.5微米之球形黏聚非均質物。鈷含量經分析係在63.9%。

實例 3

將根據實例2 製成之200克球形黏聚非均質物，稱重置於石英船形物中，並在T=450°C下，於氫氣流中還原3小時。獲得131克球形黏聚之鈷金屬。圖3顯示此團塊之5000及15000倍放大之掃描式電子顯微照片。此鈷金屬粉末之D₅₀值為10.5微米。其FSSS值為0.62微米。

實例 4燒結試驗

將根據實例3 所獲得之鈷金屬團塊，在下列條件下使其接受熱壓試驗：

五、發明說明(7)

所使用之裝置： DSP 25-ATV (得自Dr. Fritsch GmbH)

至終點溫度之加熱時間： 3 分鐘

保持時間： 3 分鐘

最後壓力： 350 N/mm²

終點溫度： 參閱表1與2

尺寸： 40 x 4 x 10 毫米

表1與圖1係說明製自實例3之本發明鈷金屬粉末團塊之經燒結物件之硬度值，作為燒結溫度之函數，與製自市購可得之超微細與特別微細鈷金屬粉末之經燒結物件比較。可清楚地見及，提高之硬度值係在溫度低達620°C下，使用根據本發明之鈷金屬粉末獲得，再者，此硬度值在高達980°C之整個溫度範圍內仍保持恒定。

表1：(硬度值)

Rockwell 硬度值(HR_B)

	620°C	700°C	780°C	900°C	980°C
Co uF ¹⁾		91.5	109.8	109.7	107
Co eF ²⁾		102.5	105.0	104.6	97.2
得自實例3 之鈷金屬粉 末團塊	110.6	110.9	110.1	110.5	

1) 超微細鈷金屬粉末，由Eurotungstene Grenoble (France) 供應

2) 特別微細鈷金屬粉末，由Hoboken Overpelt (Belgium) 供應

五、發明說明(8)

表2與圖2係說明製自實例3之本發明鈷金屬粉末團塊之經燒結物件之密度，作為燒結溫度之函數，與製自市購可得之超微細與特別微細鈷金屬粉末之經燒結物件比較。

表2：(密度)

密度[克/立方公分]

	620°C	700°C	800°C	900°C	980°C
Co uF ¹⁾		7.72	8.58	8.60	8.59
Co eF ²⁾		8.42	8.62	8.67	8.61
得自實例3 之鈷金屬粉 末團塊	8.47	8.49	8.53	8.50	

表3係將得自實例3之鈷金屬團塊之粒子大小與BET比表面積(使用 DIN 66 131 之氮單點方法測定)，與市購可得之超微細及特別微細鈷粉末比較。

表3：(粒子大小與比表面積)

	FSSS [微米]	BET [平方公分/克]
Co uF ¹⁾	< 1	1.4
Co eF ²⁾	1.2-1.4	0.8-1.0
得自實例3之 鈷金屬團塊	< 0.7	2.8-4.0

五、發明說明()

專利申請案第85105111號
ROC Patent Appln. No.85105111
中文說明書修正第11頁 - 附件(二)
Amended Page 11 of the Chinese Specification - Encl. II
(民國 86 年 11 月 26 日修正並送呈)
(Amended & Submitted on November 26, 1997)

圖式簡單說明

圖 1 說明製自實例 3 之本發明鈷金屬粉末團塊之經燒結物件之硬度值，其呈燒結溫度之函數，與製自市購可得之超微細與特別微細鈷金屬粉末之經燒結物件比較。

圖 2 說明製自實例 3 之本發明鈷金屬粉末團塊之經燒結物件之密度，其呈燒結溫度之函數，與製自市購可得之超微細與特別微細鈷金屬粉末之經燒結物件比較。

圖 3 顯示根據實例 3 製得之本發明鈷金屬粉末團塊 5000 及 15000 倍放大之掃描式電子顯微照片。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 鈷金屬團塊，其製法及其用途)

本發明係關於由花生形之一級粒子所組成之鈷金屬團塊，其製法及其用途。

英文發明摘要 (發明之名稱： Cobalt metal agglomerates, process for the production thereof and use thereof)

The present invention relates to cobalt metal agglomerates consisting of peanut-shaped primary particles, to a process for the production thereof and to the use thereof.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

402640

公告本

A8
B8
C8
D8

修正

89.6.5

六、申請專利範圍

專利申請案第 85105111 號
ROC Patent Appln. No. 85105111
修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl. I
(民國 89 年 6 月 5 日送呈)
(Submitted on June 5, 2000)

1. 一種鈷金屬團塊，其係由花生形之一級粒子所組成，其特徵在於該一級粒子具有平均粒子大小在 0.1 至 0.7 微米之範圍內且該團塊具有平均團塊直徑為 3 至 50 微米之球形二級結構及具有 2 至 6 平方米／克範圍內之比表面積。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之鈷金屬團塊，其特徵在於該團塊直徑為 5 至 20 微米。
3. 一種製造根據申請專利範圍第 1 項之鈷金屬團塊之方法，其特徵在於通式 C_0X_2 之鈷鹽，其中 $X^- = Cl^-$ 、 NO_3^- 及／或 $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ ，在 40 與 100°C 之間，連續與鹼金屬及／或氨之碳酸鹽及／或氫碳酸鹽之水溶液或懸浮液反應，以形成鹼性碳酸鈷，將其分離及洗滌直到不含中性鹽為止，然後與鹼液及／或氨液反應，在溫度介於 300 與 800°C 之間下使用氧化劑氧化以產生三價非均質物 $C_0O(OH)$ ，及將其使用還原劑還原以產生鈷金屬團塊。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於通式 C_0X_2 之鈷鹽，其中 $X^- = Cl^-$ 、 NO_3^- 及／或 $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ ，在 60 與 90°C 之溫度下連續與鹼金屬及／或氨之碳酸鹽及／或氫碳酸鹽之水溶液或懸浮液反應，以形成鹼性碳酸鈷。

402640

公告本

A8
B8
C8
D8

修正

89.6.5

六、申請專利範圍

專利申請案第 85105111 號
ROC Patent Appln. No. 85105111
修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl. I
(民國 89 年 6 月 5 日送呈)
(Submitted on June 5, 2000)

1. 一種鈷金屬團塊，其係由花生形之一級粒子所組成，其特徵在於該一級粒子具有平均粒子大小在 0.1 至 0.7 微米之範圍內且該團塊具有平均團塊直徑為 3 至 50 微米之球形二級結構及具有 2 至 6 平方米／克範圍內之比表面積。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之鈷金屬團塊，其特徵在於該團塊直徑為 5 至 20 微米。
3. 一種製造根據申請專利範圍第 1 項之鈷金屬團塊之方法，其特徵在於通式 C_0X_2 之鈷鹽，其中 $X^- = Cl^-$ 、 NO_3^- 及／或 $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ ，在 40 與 100°C 之間，連續與鹼金屬及／或氨之碳酸鹽及／或氫碳酸鹽之水溶液或懸浮液反應，以形成鹼性碳酸鈷，將其分離及洗滌直到不含中性鹽為止，然後與鹼液及／或氨液反應，在溫度介於 300 與 800°C 之間下使用氧化劑氧化以產生三價非均質物 $C_0O(OH)$ ，及將其使用還原劑還原以產生鈷金屬團塊。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於通式 C_0X_2 之鈷鹽，其中 $X^- = Cl^-$ 、 NO_3^- 及／或 $\frac{1}{2} SO_4^{2-}$ ，在 60 與 90°C 之溫度下連續與鹼金屬及／或氨之碳酸鹽及／或氫碳酸鹽之水溶液或懸浮液反應，以形成鹼性碳酸鈷。

六、申請專利範圍

5. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於較佳係使用 H_2O_2 作為氧化劑。
6. 根據申請專利範圍第 3、4 或 5 項其中一項之方法，其特徵在於與氣態還原劑之反應，係在 350 至 650°C 之溫度下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

公告本

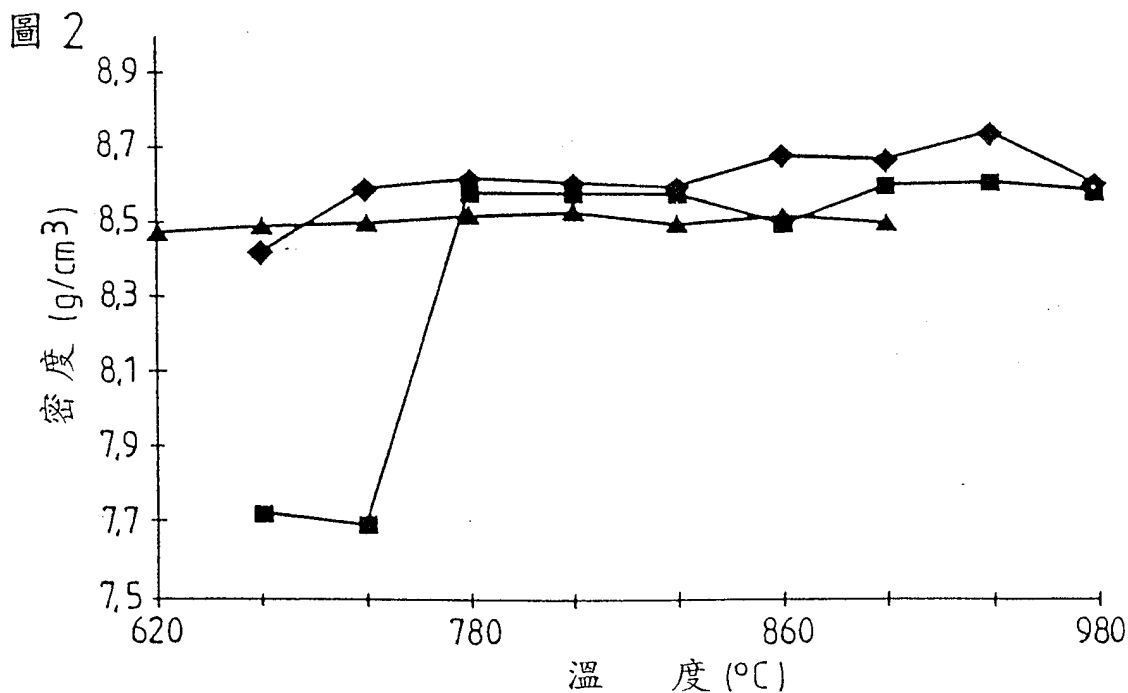
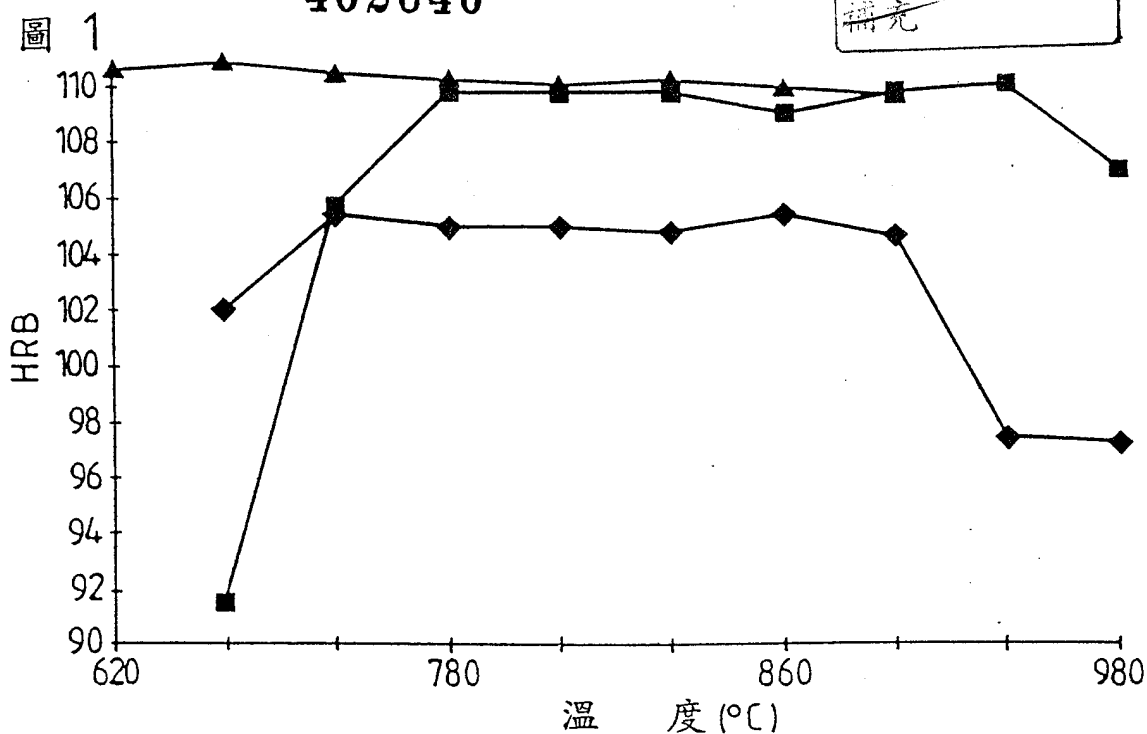
專利申請案第85105111號
ROC Patent Appln. No.85105111
中文圖式修正本 - 附件一
Amended Drawings in Chinese - Encl. I
(民國 86 年 11 月 26 日 送呈)
(Submitted on November 26, 1997)

402640

修正

補充

本86年11月26日



公告本

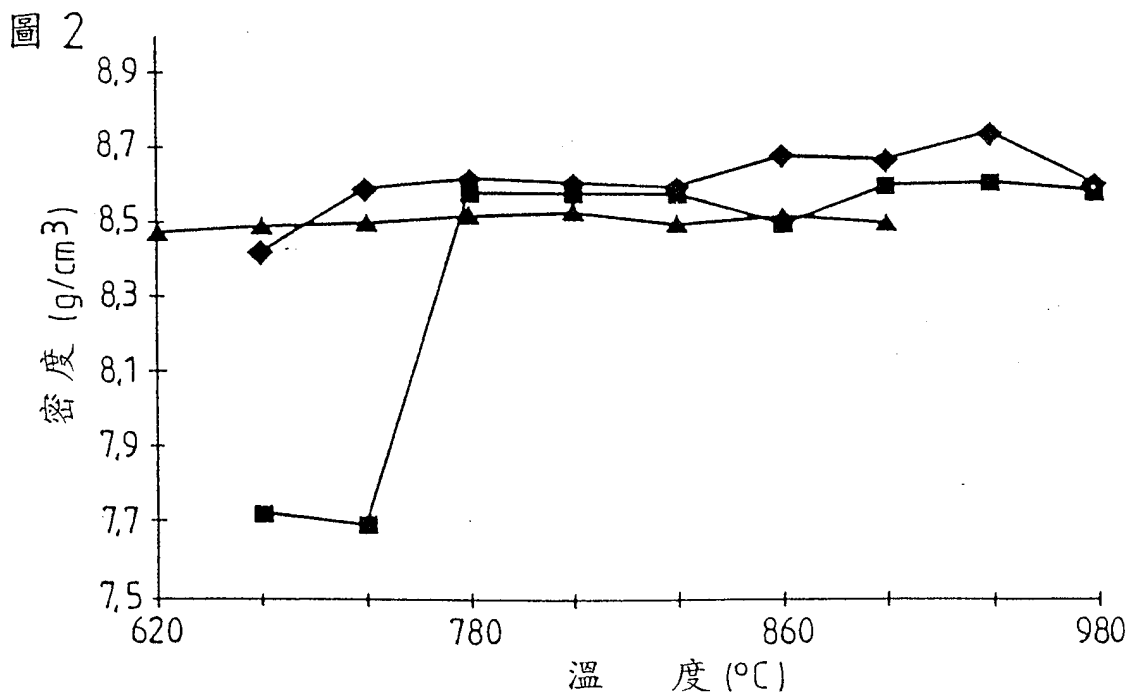
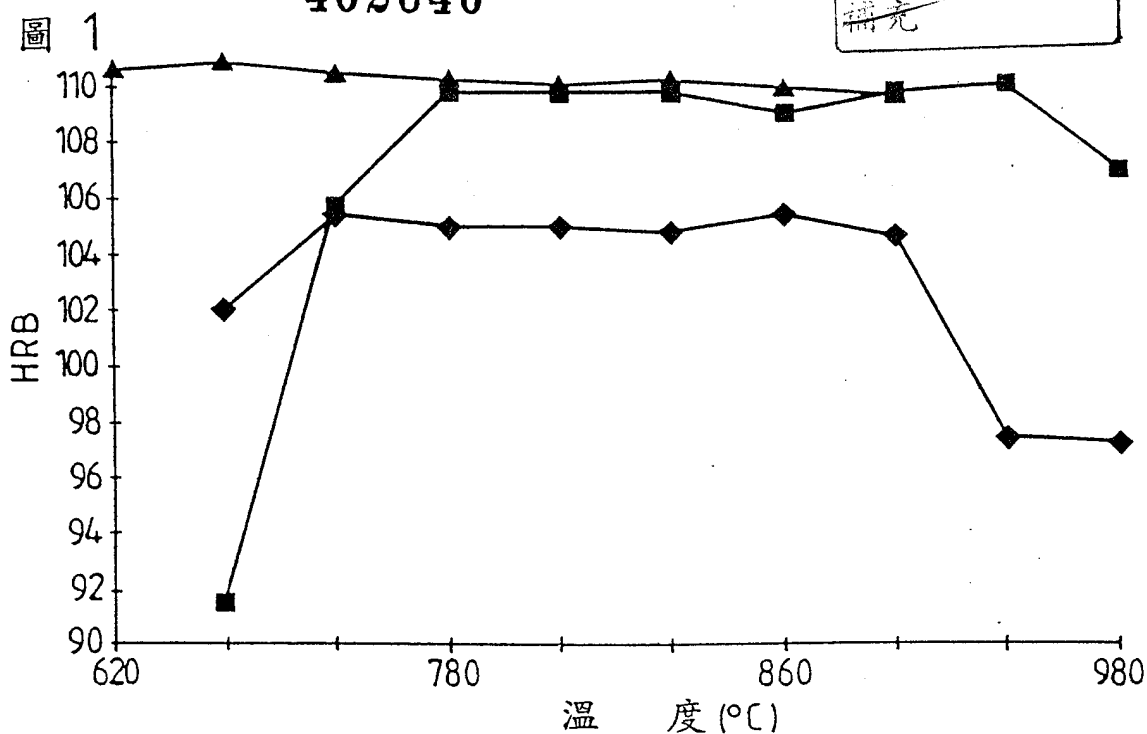
專利申請案第85105111號
ROC Patent Appln. No.85105111
中文圖式修正本 - 附件一
Amended Drawings in Chinese - Encl. I
(民國 86 年 11 月 26 日 送呈)
(Submitted on November 26, 1997)

402640

修正

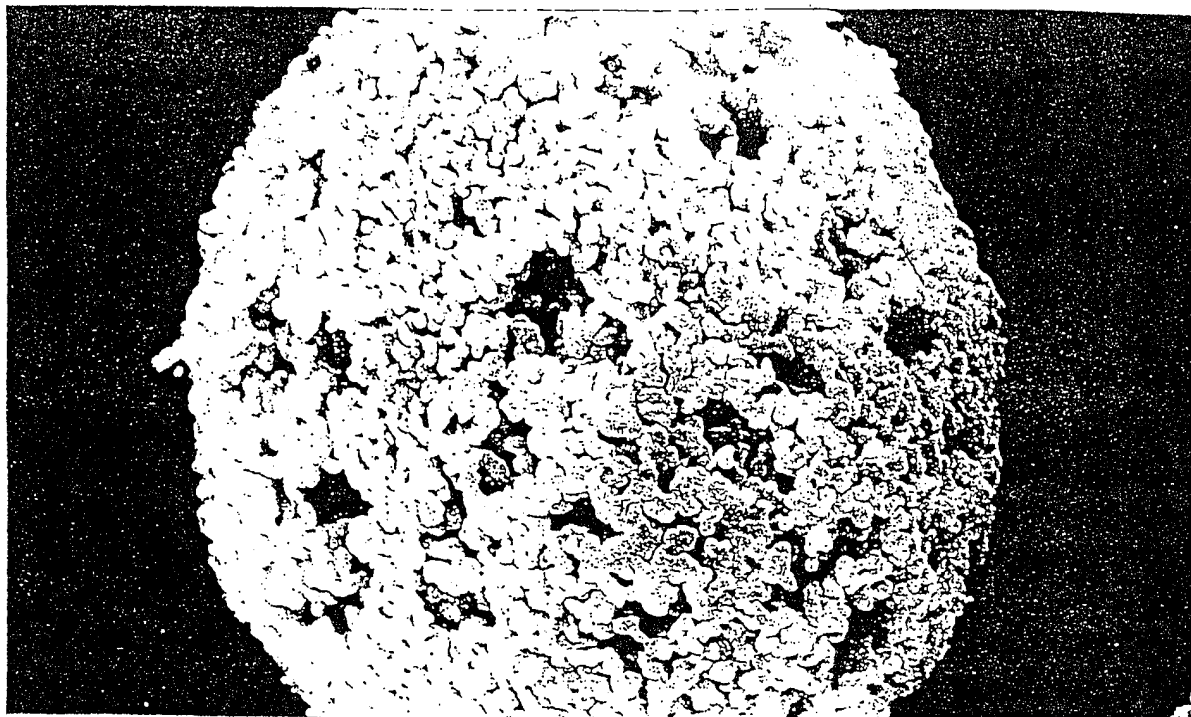
補充

本86年11月26日

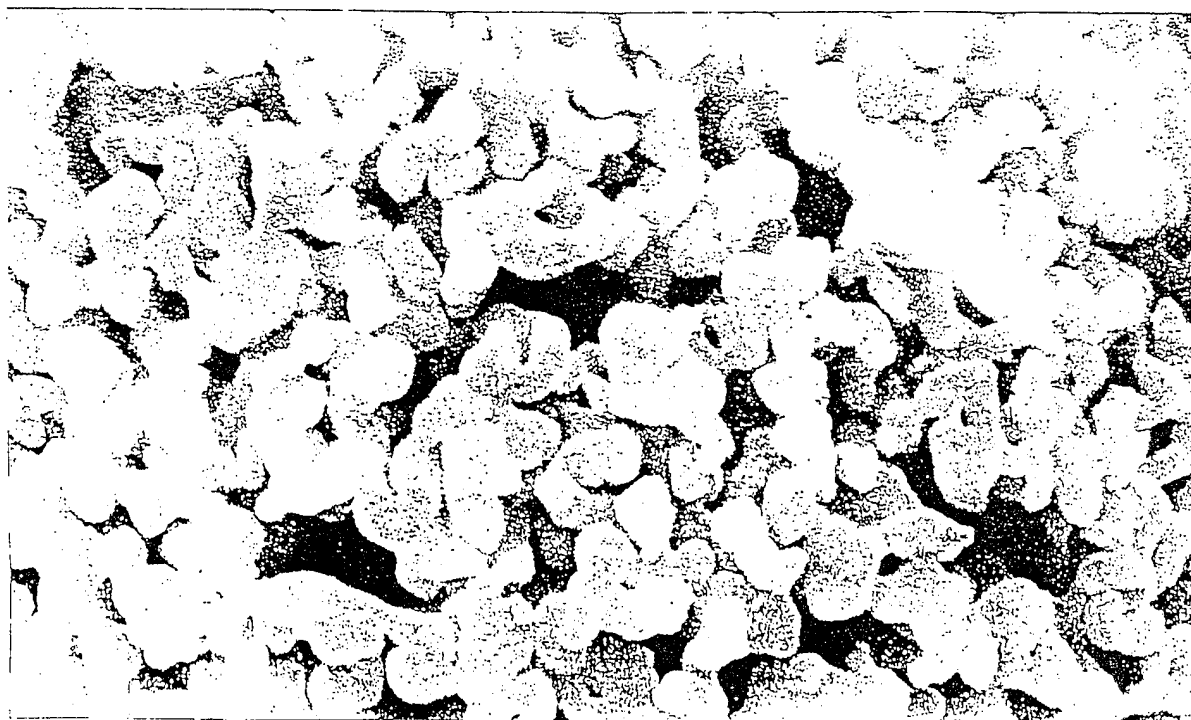


402640

圖 3



6927 25KV X5,000 1 μ m WD16



6928 25KV X15,000 1 μ m WD16