

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01815126.4

C01B 31/34

C22C 29/08

C22B 34/36

C22B 34/34

C22B 5/00

B22F 9/20

C22C 1/04

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1227155C

[22] 申请日 2001.8.24 [21] 申请号 01815126.4

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 6 [33] DE [31] 10043792.3

[86] 国际申请 PCT/EP2001/009770 2001.8.24

[87] 国际公布 WO2002/020403 德 2002.3.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.4

[71] 专利权人 H·C·施塔克股份有限公司

地址 德国戈斯拉

[72] 发明人 J·布雷陶尔 B·格里斯

B·赛斯尼

审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

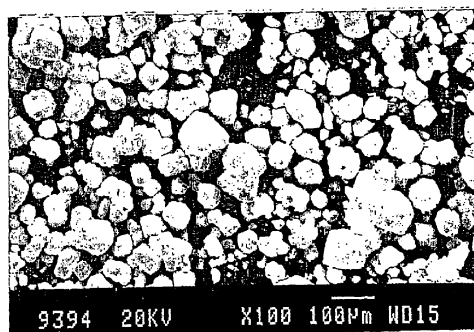
代理人 谭明胜 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 钨和/或钼金属粉末、碳化钨和/或碳化钼的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过在碱金属化合物存在下对氧化钨粉末和/或氧化钼粉末进行还原和任选渗碳处理而制备钨金属粉末和/或钼金属粉末或其碳化物的方法,其中至少两种碱金属化合物以这样的比例使用,以使中间可能形成的混合碱金属钨酸盐或混合碱金属钼酸盐((Li, Na, K)₂WO₃, (Li, Na, K)₂MoO₃)的熔点小于 550℃。



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

1. 一种通过在碱金属化合物存在下对氧化钨粉末和/或氧化钼粉末进行还原和渗碳或不渗碳处理而制备钨金属粉末和/或钼金属粉末或者碳化钨和/或碳化钼的方法, 该方法的特征在于, 至少两种碱金属化合物以这样的比例使用, 以使中间形成的混合碱金属-钨酸盐 R_2WO_z 或混合碱金属-钼酸盐 R_2MoO_z 的熔点小于 550°C , 其中 z 值为 3-4, R 为选自 Li、Na 和 K 中的两种或三种碱金属。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 所述碱金属化合物的使用总量按氧化钨和/或氧化钼计为 0.2-1.5 摩尔%。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 所述碱金属化合物的 Na 对 Li 的摩尔比为 0.9-1.26。

4. 权利要求 3 的方法, 其特征在于, 所述碱金属化合物中存在钾, 它替代 Na 和/或 Li 的量至多 40 摩尔%。

5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 该碱金属化合物以混合盐的形式使用。

6. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 作为碱金属化合物, 采用氧化物、氢氧化物、碳酸盐和/或钨酸盐或钼酸盐。

7. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 采用 WO_3 作为氧化钨粉末和采用 MoO_3 作为氧化钼粉末。

8. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 采用 WO_2 作为氧化钨粉末和采用 MoO_2 作为氧化钼粉末。

9. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 还原处理在含氢和/或含一氧化碳和/或含烃的气氛中进行。

钨和/或钼金属粉末、碳化钨和/或碳化钼的制备方法

5 硬质金属被看作是一种复合材料，其中 WC-相作为硬度载体。纯 WC 的与高硬度有关的脆性可通过金属粘结剂相（通常为 Co，也可能是 Fe 和 Ni 及其合金和任选 Cr）补偿。在高粘结剂含量时，机械耐磨性不够，而在低的粘结剂含量时，达不到足够的机械强度。因此，在实际中硬质金属由 3-30 重量%Co 组成，常见是 5-12%。在给定的粘合剂
10 含量下，硬度和韧性还可由在烧结硬质金属中的 WC-相的分散度来调节（所谓的 Hall-Petch 关系）。由此所用的碳化钨粉末的变化范围为 0.4-50 μm FSSS (ASTM B 330)。在 10 重量%Co 情况下，烧结硬质金属中可达到的硬度为 1950-850 kg/mm^2 HV₃₀ (30kg 负载下的维氏硬度)。

15 本发明的目的是在同样粘合剂含量下，使硬质金属的可用硬度范围向下端扩展。其背景是在切割岩石的加工中，硬质金属工具的特异磨损行为显然是这样，即在烧结硬质金属中的尽可能粗的和单晶的结构可有特别长的寿命，并因此有高切割效率同时不会造成过早的工具失效。这在隧首掘进、炮眼钻孔和采矿工程中找到了应用 (EP 0819777 A1)。

20 制备碳化钨的工业方法是在氢中先将 WO_3 、钨酸或仲钨酸铵 (Ammonium Parawolframat) 还原成金属粉末，接着进行渗碳。由此所得的钨金属粉末的粒度为 0.3-50 μm ，并且其粒度在一定范围内可通过装料量或床高、氢的湿度、还原温度和停留时间来调节。在接下来的于 2200°C 下用固体碳对如此所得的钨金属粉末的渗碳中，其粒度
25 在加工后基本保持不变。为使平均粒度大于约 12 μm FSSS，那么在还原时上述生产参数的可实现的范围就不再够了。

US 4402737 描述了氧化钨用碱金属氯化物，特别是 LiCl 的掺杂，由此可达到钨金属粉末中的最高 FSSS-值。但其研究目的是多晶粉末（第一栏，第 22 行）。这种钨金属粉末在渗碳后形成细 WC-晶体的聚集复合物，它又导致在烧结硬质金属中 WC-相的较高分散度，并由此
30 导致较高的硬度。另一缺点是在氢还原时产生的气态 HCl 会导致用于

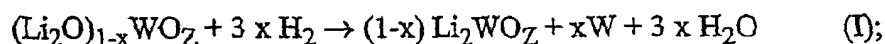
从形成的水中分离氢的设备的腐蚀增加。

根据 EP 0819777A1, 为制备粗粒单晶 WC-粉末, 建议对 WC-粉进行分级筛分, 例如采用研磨并接着风选筛分。这种分离虽然能有足够的精确性, 并也可导致具有低硬度的优良的硬质金属, 但这意味着增加加工费用并且产生偶合产物。用这种方法 (并用经昂贵的热解-法来混合 WC-金属粉末和钴金属粉末的非常规混合来代替常规的混合研磨) 应能生产一种硬质金属, 其在 6% Co 的情况下维氏硬度为 980 kg/mm² (EP 0819777 A1) 和因此有良好的特性。

本发明的目的在于提供一种以高产率制备具有平均粒度大于 50 μm FSSS, 并有足够纯度的单晶 WC 的方法, 其中按常规 (即采用钴金属粉末和碳化钨的研磨混合) 生产的具有 WC 窄粒度分布的硬质金属的硬度在 10 重量%的 Co 情况下最高为 850 HV₃₀ 或在 6%的 Co 情况下硬度为 980 HV₃₀。由此, 需要首先制备粗粒晶体的钨金属粉末。

本发明起因于这样的设想, 与固相扩散和气相扩散相比, 在以液相扩散的物质迁移情况下, 有利于晶体生长。这是因为与以液相扩散的物质迁移相比, 以固相扩散和以气相扩散的物质迁移需要较高的过饱和度。但是较高的过饱和度导致增加晶核形成, 由此形成平均较小的结晶。

在采用锂作为掺杂剂的情况下, 已知氧化钨的还原按下列反应式进行:



在采用 WO₃ 的情况下, Z 值为 3-4。钨酸锂的熔点约为 740℃。但是, 在还原过程中, 显然由于在钨酸锂中溶解的氧化钨 (非化学计算量的钨酸锂) 引起的熔点升高, 不能形成或只能不充分地形成控制材料迁移的熔体。

本发明起因于这样的设想, 如果可得到具有足够低熔点的中间相, 则在氧化钨还原时, 由于形成较大的结晶, 那么对晶体生长会有有利的影响。

已发现, 在还原时, 采用混合碱金属化合物是成功的。

按此, 本发明的目的是提供一种在碱金属化合物存在下, 通过钨粉末还原并任选渗碳处理来生产钨金属粉末或碳化钨的方法, 其特征

在于,至少采用两种碱金属化合物,其比例要使中间形成的混合碱金属钨酸盐(R_2WO_z , R为选自Li、Na和K中的两种或三种碱金属)的熔点小于500℃。

因此,本发明涉及一种通过在碱金属化合物存在下对氧化钨粉末和/或氧化钼粉末进行还原和渗碳或不渗碳处理而制备钨金属粉末和/或钼金属粉末或者碳化钨和/或碳化钼的方法,该方法的特征在于,至少两种碱金属化合物以这样的比例使用,以使中间形成的混合碱金属-钨酸盐 R_2WO_z , R为选自Li、Na和K中的两种或三种碱金属,或混合碱金属-钼酸盐 R_2MoO_z , R为选自Li、Na和K中的两种或三种碱金属,的熔点小于550℃。

在本发明优选的实施方案中,所述碱金属化合物的使用总量按氧化钨和/或氧化钼计为0.2-1.5摩尔%。

在本发明的另一优选实施方案中,所述碱金属化合物的Na对Li的摩尔比为0.9-1.26。

在本发明的另一优选实施方案中,所述碱金属化合物中存在钾,它替代Na和/或Li的量至多40摩尔%。

在本发明的另一优选实施方案中,所述碱金属化合物以混合盐的形式使用。

在本发明的另一优选实施方案中,采用氧化物、氢氧化物、碳酸盐和/或钨酸盐或钼酸盐作为碱金属化合物。

在本发明的更优选实施方案中,采用 WO_3 作为氧化钨粉末或采用 MoO_3 作为氧化钼粉末。

在本发明的另一更优选实施方案中,采用 WO_2 作为氧化钨粉末或采用 MoO_2 作为氧化钼粉末。

在本发明的另一优选实施方案中,还原处理在含氢和/或含一氧化碳和/或含烃的气氛中进行。

混合碱金属化合物的用量按氧化钨计优选总计为0.2-1.5摩尔%。

优选采用钠与锂的摩尔比为0.9-1.26的钠化合物和锂化合物的混合碱金属化合物。特别优选采用含钠化合物、锂化合物和钾化合物的混合碱金属化合物,其中钾化合物可代替上述摩尔比的钠和/或锂,至多到40摩尔%的总钾含量,较优选是10-30摩尔%。

最佳混合碱金属化合物的组成应在原钨酸锂、原钨酸钠和原钨酸钾的三元混合物的低共熔区,其组成为约46.4摩尔%的锂组分、36.3

摩尔%的钠组分和 17.4 摩尔%的钾组分,其熔点为 424℃(参看 L. Smith 编辑,“陶瓷技师用相图”,第 IV 卷,美国陶瓷学会(1981),图 5444)。

5 混合碱金属化合物可以碱金属氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属钨酸盐、碱金属氢氧化物或碱金属卤化物使用。由于氯化物的腐蚀性、氧化物的熔点高和氢氧化物的不利的挥发性,所以碳酸盐和钨酸盐是优选的,其中由于碳酸盐更易获得,所以特别优选。

碱金属化合物可以碱金属化合物的混合物或预成合金的(如通过共沉淀得到的)混合碱金属化合物使用。

10 对于本发明的方法,熔点低于 520℃的中间相的确实形成是不重要的。重要的是钠成分和锂成分的比例,需要时还可由钾成分替代。在还原时出现的液相,由于在形成的混合碱金属钨酸盐中按化学计算量计呈碱金属不足,其具有较高的但仍足够低的熔点。

15 为实施本发明方法,使氧化钨,优选黄色的 WO_3 与混合碱金属化合物或碱金属化合物混合物优选地经干式混合,并在还原气下加热到约 950℃-1200℃的还原温度,其中在约 600-850℃下形成混合碱金属-钨酸盐。接着在流动的还原气下保持 5-20 小时,直到完全还原成金属,并冷却该金属粉末。含氢气和/或含一氧化碳和/或含烃的气氛适合作为合适的还原气体。

20 所得的钨金属粉末,任选在经解聚集研磨后的平均粒度 $>20\mu m$,优选 $>40\mu m$,特别优选 50-70 μm ,这种粉末适合用于以粉末冶金制备烧结模塑部件。

优选地,使钨金属粉末与碳,特别是炭黑充分混合,并以已知方法渗碳。

25 虽然对氧化钼(MoO_3 的熔点为 795℃)的还原还没有实验的经验,

但可预计，由于钼酸锂、钼酸钠和钼酸钾的三元相图的类似性，可有利地影响在还原成钼金属时的结晶行为以及还原温度。

实施例

实施例 1 (本发明实施例)

- 5 按如下制备粗粒单晶碳化钨：将 50 kg 黄色 WO_3 (H. C. Starck, 硬质金属质量) 与 0.12 kg 混合碳酸盐 (通过熔融由 0.032 kg 碳酸钾、0.046 kg 碳酸锂和 0.042 kg 碳酸钠组成的混合物，并接着经淬火和粉末化而制备) 在强制混合器中混合。由此所得的用总计为 0.58 摩尔 % 的碱金属碳酸盐掺杂的氧化钨于 1150℃ 在氢气下停留 10 小时以还原成钨金属粉末。如此所得的钨金属粉末的平均粒度按 ASTM B 330 为 >50 μm 。将该钨金属粉末在强制混合物器中与碳黑混合，并且 2250℃ 下渗碳。接着用颚板破碎机破碎，经 400 μm 过筛。过筛的残留物再次用颚板破碎机加工。测定 FSSS 为 67 μm ，测定中采用两个称重的样品，所得测量值乘以校正系数，该系数与孔隙度有关并按 ASTM B 330 计算。按照 REM-图，WC 是较粗的，具有经明显还原的细粒粉额，并且具有直达最大为 100 μm 的较大单晶 (图 1)。
- 10
- 15

- 采用球磨机在己烷中与 6 重量%的钴金属粉末 (H. C. Starck, "Co MP II") 湿磨 15 小时后 (物料：球=1:2 重量份)，经在 1420℃ 下真空烧结，得到硬度为 974 kg/mm^3 (HV_{30})。将研磨时间延长到 20 小时，导致硬度增加到 1024 kg/mm^2 。其孔隙度按 ISO 4505 为 A02B02 或 A02B00。
- 20

在己烷中与 9.5 重量%的 Co 湿磨 10 小时后 (其它条件同上)，经在 1420℃ 下真空烧结，其硬度为 830 kg/mm^2 。其剩余孔隙度按 ISO 4505 为 A02B00。该硬质金属有非常粗的，但均匀的结构 (图 2)。

25 实施例 2 (本发明的实施例)

按实施例 1 制备 WC-粉末，仅采用单一的碱金属碳酸盐的混合物。由此所得的碳化钨的 FSSS 为 53 μm (如实施例 1 的测定)。

实施例 3 (对比实施例)

- 使 WO_3 与 0.1 重量%的碳酸锂 (相应于 0.32 摩尔%的碱金属碳酸盐) 在强制混合器中均质化，并于 1150℃ 下在氢中还原 10 小时。该 FSSS 为 40 μm 。与碳黑混合后，于 2250℃ 下渗碳。该碳化钨经颚板破碎机加工，并经 400 μm 筛分。碳化钨的 FSSS 测定为 50 μm 。按 REM-图，
- 30

该 WC 有宽的颗粒分布，这表明细粒份额增加，并且单晶达 $50\ \mu\text{m}$ (图 3)。

含 9.5% 的钴的硬质金属实验 (如实施例 1 一样进行) 得到的洛氏硬度为 84.3 HRA 或维氏硬度为 $897\ \text{kg/mm}^2$ 。该硬质金属结构是粗的，
5 但是不均匀的，含有比较高的细粒份额 (图 4)。

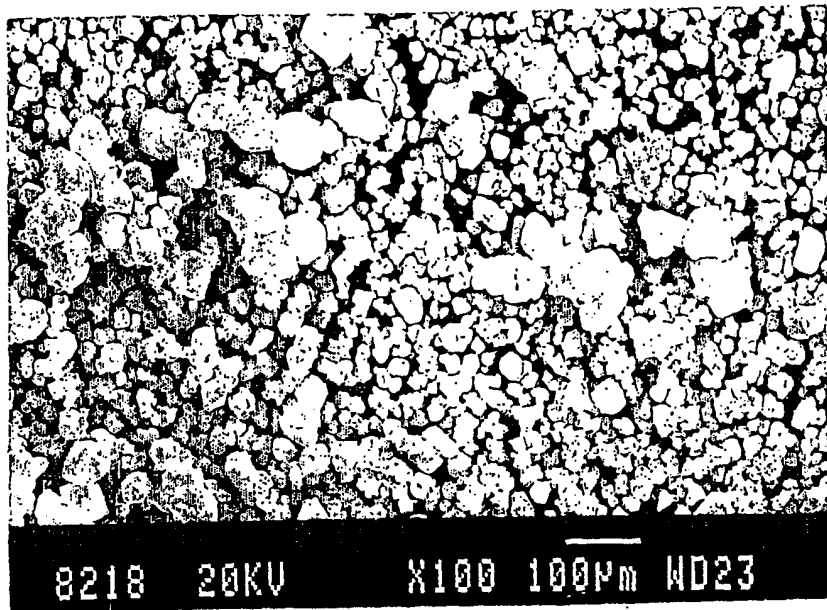


图 3

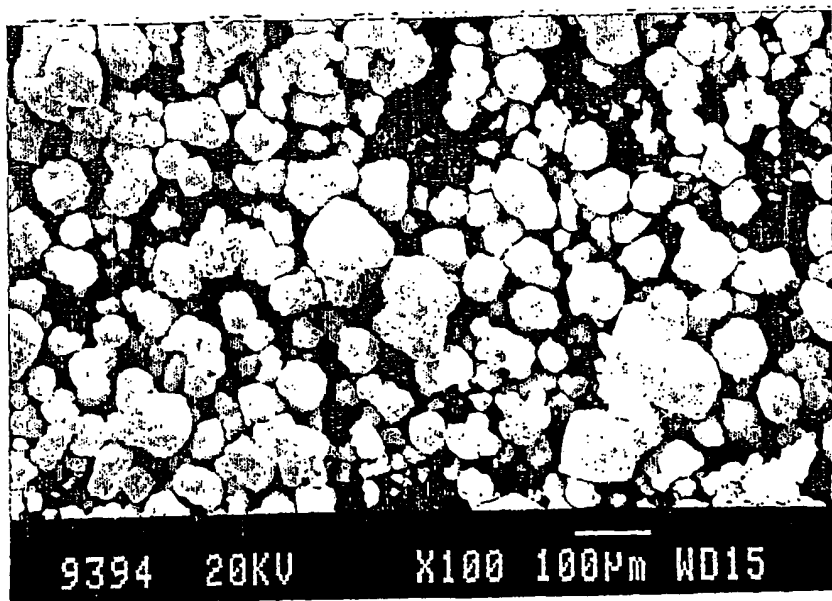


图 1

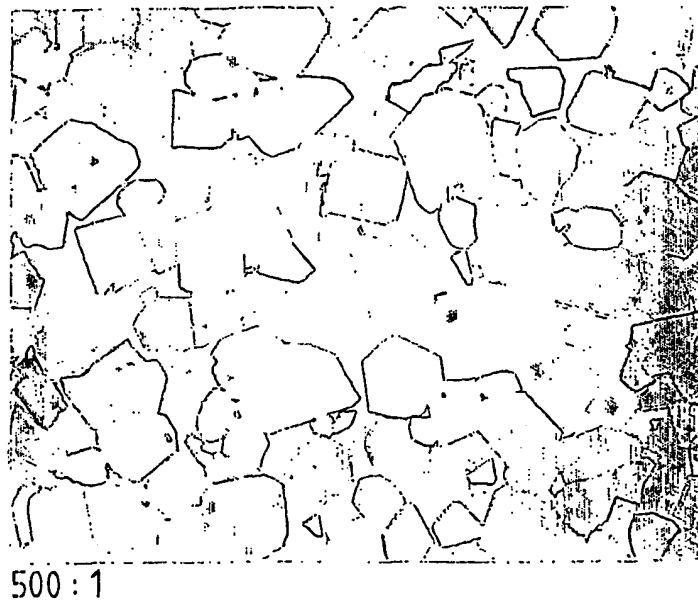


图 2

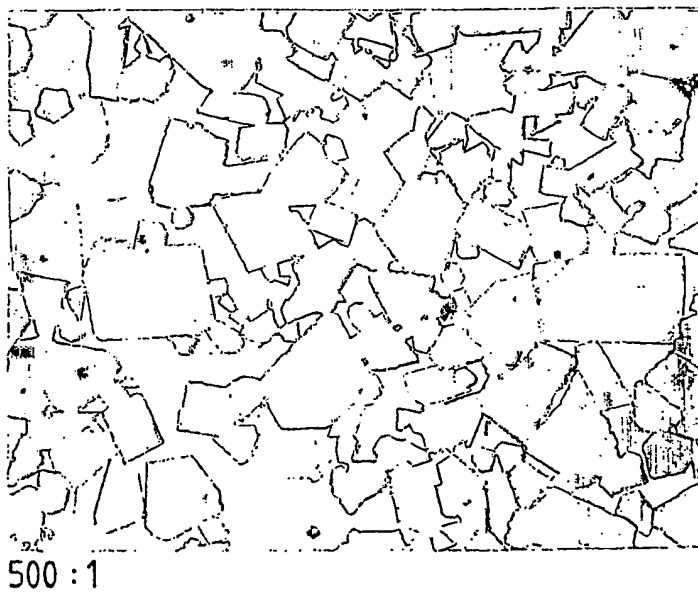


图 4