[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B22F 9/24

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95107362.1

[45]授权公告日 2001 年 7 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1068267C

[22]申请日 1995.6.9 [24]颁证日 2001.4.19
[21]申请号 95107362.1
[30]优先权
[32]1994.6.10 [33]SE [31]9402081 - 5
[73]专利权人 桑德维克公司
地址 瑞典斯德哥尔摩
[72]发明人 M·马哈米德 S·瓦比尔哥
I·格伦斯
[56]参考文献

US3440035	1969. 4.22	B22F9/00
US4765952	1988. 8.23	B22F9/22
US4765952	1988. 8.23	B22F9/22

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 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于制备硬质材料的粉末的制备方法

[57]摘要

根据本发明,提供了一种简单方法来制备含有 WC、钴和/或镍的粉末。此方 法为把 APT 粉末、钴和/或镍的一种碱性盐粉末混入水中;搅拌此悬浮液使 其反应,在溶液中析出沉淀物,反应温度范围是在室温到溶液的沸点之间;该 沉淀物经过滤干燥,最后还原成金属粉末。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 制备含有钨和钴的粉末的方法，其特征在于把仲钨酸铵粉末和粉红色氢氧化钴粉末在水中混合，使得粉末和悬浮液的重量比为 5－60%，其中两种粉末的粒径均为 0.1－100μm，搅拌悬浮液，并在从室温到溶液沸点的温度范围内使之反应，由此生成钨酸钴沉淀物，该沉淀物经干燥最后还原成金属粉末。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于还向所述悬浮液中加入除 Co 或 W 以外的至少一种过渡金属元素的盐。

3. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于所说的过渡金属元素的盐是 V、Cr 和/或 Mo 的盐。

4. 根据前述任一项权利要求的方法，其特征在于对所说的金属粉末进一步进行碳化形成含有 WC、钴的粉末。

说　明　书

用于制备硬质材料的粉末的制备方法

本发明涉及一种用于制作硬质合金的细晶粒 WC—Co (Ni) 粉末的制备方法。

硬质合金和钛基碳氮合金（常称作金属陶瓷）含有基于 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 和/或 W 的碳化物、氮化物和/或碳氮化物的硬质成分，以及主要基于 Co 和/或 Ni 的粘合剂相。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的粉末和粘合剂相的粉末混合物，加压成型和烧结。

碾磨是一种高强度的磨碎过程，要使用不同大小的碾磨机并借助于硬质合金碾磨体。碾磨时间为几个小时至几天。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，此活性能进一步促进致密结构的形成。

GB 346，473 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，这种方法及其它类似的方法并不适用于硬质合金的大规模工业生产，而在现在的硬质合金工业中几乎都进行碾磨。

然而，碾磨有其缺点。长时间的碾磨过程使碾磨体受到磨损，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，碾磨体也可破碎，存留在烧结体的结构中。另外，即使延长碾磨时间，也有可能得到不规则的而不是完全均质的混合物。为了确保烧结体结构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。

另一种途径是开始时就使用钴和钨的均匀混合体为原料，再进行碳化。US 3，440，035 揭示了一种这样的制造硬质合金粉末的方法，其特征在于先把仲钨酸铵（APT）溶液和钴之类的硝酸盐或盐酸盐的水溶液混合在一起，然后在 20～80℃的温度下对此混合液进行中和反应，使反应后母溶液的 PH 值调整到 4.5 至 8 之间。反应生成物是微细的含有钨和钴的复合沉淀物，钨和钴由反应条件控制具有预期的组成。把此沉淀物过滤，加热干燥然后进行还原、碳化、得到一种 WC—Co 的复合粉末，其中 WC 的晶粒大小一般在亚微米级。

现已发现，利用一种简单方法就可能制备一种所含有的 Co 和 W 在原子水平上混合的粉末。此方法是通过把仲钨酸铵（简称为 APT，白色粉末，化学式为 $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42}\cdot XH_2O$，X＝4～11）和氢氧化钴（II）（粉红色粉末，化学式为 $Co(OH)_2$）加入水中形成悬浮液，两种粉末都具有大约 0.1～100 微米的粒径，优选的粒径范围是 1～10μm。粉末与悬浮液的重量比应为 5～60%，优选为 20～50%，更优选是大约 20～30%。在从室温到悬浮液沸点的温度范围内强烈搅拌此悬浮液，APT 和 $Co(OH)_2$ 反应生成钨酸钴沉淀。反应过程中生成气体氨从悬浮液中逸出。反应进行完全的时间决定于温度、钴的浓度、晶粒大小、搅拌速度和粉末/悬浮液重量比等因素。随着反应的进行，悬浮液的颜色从白色/粉红色变化到粉红色。如果

要更精确地确定转变的程度；则必须进行粉末的X射线衍射分析。沉淀物经过滤、干燥，在氢气气氛下还原成一种钴和钨均匀混合的细晶粒均质金属粉末。此粉末混合物可接着在大约1100℃的低温下进行碳化，生成具有典型亚微米晶粒大小特征的WC—Co粉末，碳化方法或是把粉末直接与碳混合或是在含碳的气体条件下进行。此粉末可与加压助剂混合，先成型然后烧结成致密的硬质合金。要想使碳化后得到的WC—Co粉末具有所需的组成，则必须选择合适的APT和氢氧化钴(II)的起始重量。已经发现很容易制备出含有大约1～25wt%，再确切点是3～15wt%钴含量的粉末，但组成在这个范围以外的粉末也是有可能得到的。

这项工艺操作虽然极其简单，但却需要复杂的化学控制其转化。据认为原因在于APT在水中的溶解度高于氢氧化钴的溶解度。APT在水中的溶解导致溶液PH值下降，从而促进了氢氧化钴的溶解。溶解后的钴与溶解后的仲钨酸盐反应生成不太溶于水的钨酸钴从溶液中析出。从而有更多的APT溶解，造成有更多的钴溶于水，导致APT和$Co(OH)_2$连续反应转变成钨酸钴。因而这项过程是自动调节进行的，而且在高温下有惊人的高反应速率。

在描述这项方法时虽然只涉及到钴，但它也适用于镍，单种或与钴的复合。如果不用氢氧化钴（或氢氧化镍），也可用钴（或镍）的其它碱性盐，例如$CoCO_3$或CoCl（OH）或其它不溶于水的盐如CoC_2O_4，它们可以单独使用或结合使用。其它过渡元素如V、Cr和/或Mo的盐也可与APT及Co/Ni盐一起加入水中，或加在APT与Co/Ni盐反应后的悬浮液中。

根据本发明制备的均质细粒金属粉末也可用于其它用途，象催

化剂材料或高密度合金材料。

实施例 1：

向 500ml 的玻璃反应器所盛的 300ml 水中加入 100 克 APT 及 5g 氢氧化钴(II)。以 250 rpm 的速度搅拌此悬浮液，并加热升至 90℃使其反应，利用 XRD 方法分析从反应混合物分离出的粉末样品，下表给出了在一定时间间隔条件下从反应混合物分离出的钨酸钴的相对含量。

反应时间（分）	钨酸钴的百分含量（%）
30	85
60	95
90	100
120	100

实施例 2：

向 500 毫升的玻璃反应器所盛的 210 毫升水中一起加入 70g APT 和 5.4g 氢氧化钴 (II)，在 250 rpm 速度下搅拌悬浮液并加热至沸腾。从室温加热到沸点的时间需 16 分钟。粉末是沸腾 2 分钟后过滤出并干燥得到的。XRD 分析表明 APT 完全转变成为钨酸钴。

实施例 3：

在一个 500ml 的玻璃反应器内盛入 210ml 水，一起加入 70g APT 和 5.4g 氢氧化钴 (II)，在 250rpm 速度下搅拌。搅拌后的悬浮液在室温放置 90 小时使其反应。粉末是反应后经离心分离，乙醇冲洗，并在 80℃下干燥 2 天得到的，XRD 分析表明 APT 完全转变成为钨酸钴。

实施例 4：

向 500 毫升玻璃反应器所盛的 210 毫升水中一起加入 70 克 APT 和 5.4 克氢氧化钴(II)，以 250rpm 速度下搅拌悬浮液并加热至沸点。从室温到沸点（101℃）的时间为 15 分钟。沸腾 2 分钟后悬浮液冷至室温，向悬浮液中加入 0.53 克钒酸铵（NH_4VO_3）并使之溶解。加入 32 克醋酸铵（NH_4Ac）使钒酸铵沉淀在钨酸钴粉末上。Co—W—V 盐是过滤后在 80℃下干燥一个晚上得到的。

实施例 5：

在一个 500ml 玻璃反应器中盛入 210ml 水，一起加入 70g APT，5.41g 氢氧化钴（II）和 0.34g 氧化铬（III）（Cr_2O_3），以 250rpm 的速度搅拌此悬浮液并加热至沸点（101℃），从室温升到沸点的时间为 16 分钟。在沸点温度下保持 12 小时。Co—W—Cr 粉末是过滤后在 80℃下干燥一晚上得到的。

实施例 6：

把 APT（1705g）和氢氧化钴（122.4g）装入反应器中，加入水（5115ml），以 270rpm 的速度搅拌混合液，加热反应器，1 小地后混合液开始沸腾。这时悬浮液的温度为 101±2℃。反应持续进行 2 小时后过滤悬浮液，用乙醇冲洗湿粉末后在 100℃下干燥一晚上，还原、碳化后的最终产物中含有 6%的 Co 和 96.3%的 WC。

实施例 7：

把 1800g APT 和 75.09g 氢氧化钴装入反应器中，加入 5400ml 水，开始时以 270 rpm 的速度搅拌混合液，等溶液开始沸腾后以 240 rpm 的速度搅拌。加热反应器，1 小时后混合液开始沸腾。这时悬浮液温度为 101±2℃。反应持续进行 2 小时后，过滤悬浮液；用乙醇

冲洗湿粉末并于100℃下干燥一晚上，还原、碳化后的最终产物中含有3.7%的Co和96.3%的WC。

实施例8：

1703g APT和223.25g氢氧化钴经称重后装入反应器，加入5100ml水。以270rpm的速度搅拌混合液。加热反应器，50分钟后温度升至90℃，并让它保持在90±2℃的水平，反应进行2小时后过滤悬浮液，用乙醇冲洗湿粉末并于100℃下干燥，还原、碳化后的最终产物中含10%的Co和90%的WC。

实施例9：

把1.16g $Cr(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$，50.00g APT和3.75g $Co(OH)_2$混入150ml水中，在90℃下加热2小时。粉末经过滤后，于100℃下进行干燥。

实施例10：

把50.03g APT和3.76g $Co(OH)_2$混入150ml水中并在90℃下加热，1.5小时后向悬浮液中加入1.17g $Cr(ClO_4) \cdot 6H_2O$。再过半小时过滤出含W—Co—Cr的粉末，于100℃下干燥。

实施例11：

把3.74g $Co(OH)_2$，51.00g APT和150毫升水装入反应器中。搅拌悬浮液，并在90℃下加热1.5小时。把0.38克VCl_3悬浮于20毫升水的混和液边搅拌边添加到反应器中。半小时后过滤出含W—Co—V的粉末，于100℃下进行干燥。

实施例12：

把3.69g $Ni(OH)_2$，50.15g APT和150毫升水装入反应器中。搅拌悬浮液并在90℃下加热4小时。过滤出含W—Ni的粉末，于

100℃下干燥。

实施例 13：

把 3.89g $Ni(OH)_2$，52.67g APT，1.6 毫升浓乙酸和 158 毫升水装入反应器中。搅拌悬浮液并于 90℃下加热 5 小时。过滤出含 W—Ni 的粉末，并于 100℃下干燥。

实施例 14：

把 3.87g $Co(OH)_2$ 和 49.98g APT 悬浮于水—乙醇（比例为 80/20）的混和液中。把悬浮液加热至 66℃保持 3 小时。过滤出含 W—Co 的粉末，并于 100℃下进行干燥。