

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C22C 33/02
C22C 1/04 B22F 1/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99801851.1

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日 [11] 授权公告号 CN 1130468C

[22] 申请日 1999. 10. 15 [21] 申请号 99801851. 1
[30] 优先权
[32] 1998. 10. 16 [33] FR [31] 98/13031
[86] 国际申请 PCT/FR99/02519 1999. 10. 15
[87] 国际公布 WO00/23631 法 2000. 4. 27
[85] 进入国家阶段日期 2000. 6. 16
[71] 专利权人 欧罗钨粉公司
地址 法国格勒诺布尔
[72] 发明人 马克西姆·博诺
塞巴斯蒂安·沙博尔
居伊·普罗斯特
[56] 参考文献
JP6 - 25793A 1994. 02. 01
WO9721844 1997. 06. 19 C22C26/00
WO9721844A 1997. 06. 19 B22F1/00

审查员 葛松生
[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司
代理人 杨淑媛 郑 霞

权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 基于 3d 过渡金属的微细金属粉末
[57] 摘要

本发明涉及一种预合金化的金属粉末，其基本上由至少两种选自铁、钴、镍、铜和锌的过渡金属，还可含有钼构成，以及使用所述的粉末得到的烧结工件。所述粉末基本粒子的尺寸大于 200 纳米，但小于 5 微米。本发明特别是在制造特种钢工件或在制造切削工具或磨具中的应用。

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

1、一种预合金化的金属粉末，其基本上由至少两种选自铁、钴、镍、铜和锌的过渡金属，以及任选地至少一种 0-3%（重量）添加剂组成，该添加剂为能够改善粉末或烧结工件性质的金属或非金属；当铁含量大于或等于 50%（重量）时，所述预合金化金属粉末可进一步含有钼，采用扫描电子显微镜测定基本粒子的尺寸大于 200 纳米，但小于 5 微米，其中所述粉末选自以下粉末：

a) 基本上由 50-98%（重量）铁、2-40%（重量）镍、0-10%（重量）铜和 0-10%（重量）钼组成的粉末，并任选地含有至少一种含量不大于 3%（重量）的添加剂，所述添加剂为钨，所述粉末排除由 71.8%（重量）铁和 28.2%（重量）镍组成的粉末；

b) 基本上由 20-80%（重量）钴和 20-80%（重量）镍组成的粉末，并任选地含有至少一种含量不大于 3%（重量）添加剂，除了由 75%（重量）钴和 25%（重量）镍组成的粉末；

c) 基本上由 60-95%（重量）铜和 5-40%（重量）锌和含有至少一种含量不大于 3%（重量）添加剂组成的粉末；

d) 基本上由铁、镍和钴组成的粉末，并选择地含有至少一种选自铜和钨且含量不大于 3%（重量）添加剂，各组分的比例如下：小于 50%（重量）铁、30-90%（重量）铁+镍和小于 50%（重量）钴；

e) 基本上由铁、镍和铜组成的粉末，并任选地含有至少一种含量不大于 3%（重量）添加剂，各组分的比例如下：10-30%（重量）铁、30-50%（重量）铜和 30-50%（重量）镍；

f) 基本上由铁、镍、钴和铜组成的粉末，并任选地含有至少一种含量不大于 3%（重量）添加剂，各组分的比例如下：小于 50%（重量）铁、大于 1%至 50%（重量）铜、大于 1%至 50%（重量）钴和 30-90%（重量）铁+

镍，除了由 42%（重量）铁、12%（重量）镍、6%（重量）钴和 40%（重量）铜组成的粉末；和

- g) 基本上由 40-85%（重量）铜、5-40%（重量）铁、0-30%（重量）钴和 5-40%（重量）锌组成的粉末，除了含有 67%（重量）铜、23%（重量）锌、7.8%（重量）铁和 2.3%（重量）硼的粉末。

2、根据权利要求 1 所述的粉末，该粉末基本上由 50-98%（重量）铁、2-40%（重量）镍、0-10%（重量）铜和 0-10%（重量）钼组成，并任选地含有至少一种含量不大于 3%（重量）添加剂，所述添加剂为钨，所述粉末排除由 71.8%（重量）铁和 28.2%（重量）镍组成的粉末。

- 10 3、根据权利要求 2 所述的粉末，该粉末含有至少 60%铁。

4、根据权利要求 2 所述的粉末，该粉末含有至少 65%铁。

5、根据权利要求 2 所述的粉末，该粉末基本上由铁和镍组成。

6、根据权利要求 2 所述的粉末，该粉末基本上由铁、镍和钼组成。

- 7、根据权利要求 2 所述的粉末，该粉末基本上由铁、铜和镍组成，
15 或基本上由铁、铜、镍和钼组成。

8、根据权利要求 7 所述的粉末，该粉末含有大于 3%（重量）钼。

9、根据权利要求 1 所述的粉末，该粉末基本上由 20-80%（重量）钴和 20-80%（重量）镍组成，并任选地含有至少一种含量不大于 3%（重量）添加剂，除了由 75%（重量）钴和 25%（重量）镍组成的粉末。

- 20 10、根据权利要求 1 所述的粉末，该粉末基本上由 60-95%（重量）铜和 5-40%（重量）锌和含有至少一种含量不大于 3%（重量）添加剂组成。

- 11、根据权利要求 1 所述的粉末，该粉末基本上由铁、镍和钴组成，并任选地含有至少一种选自铜和钨且含量不大于 3%（重量）添加剂，各组分的比例如下：小于 50%（重量）铁、30-90%（重量）铁+镍和小于 50%（重量）钴。
25

12、根据权利要求11所述的粉末，其中铁含量不大于40%（重量）。

13、根据权利要求1所述的粉末，该粉末基本上由铁、镍和铜组成，并任选地含有至少一种含量不大于3%（重量）添加剂，各组分的比例如下：

10-30%（重量）铁、30-50%（重量）铜和30-50%（重量）镍。

5 14、根据权利要求13所述的粉末，该粉末含有15-25%（重量）铁、35-45%（重量）铜和35-45%（重量）镍。

15、根据权利要求1所述的粉末，该粉末基本上由铁、镍、钴和铜组成，并任选地含有至少一种含量不大于3%（重量）添加剂，各组分的比例如下：小于50%（重量）铁、大于1%（重量）至50%（重量）铜、大于1%
10 （重量）至50%（重量）钴和30-90%（重量）铁+镍，除了由42%（重量）铁、12%（重量）镍、6%（重量）钴和40%（重量）铜组成的粉末。

16、根据权利要求15所述的粉末，该粉末含有小于40%（重量）铁。

17、根据权利要求1所述的粉末，该粉末基本上由40-85%（重量）铜、5-40%（重量）铁、0-30%（重量）钴和5-40%（重量）锌组成，除了含有
15 77%（重量）铜、23%（重量）锌、7.8%（重量）铁和2.3%（重量）硼的粉末。

18、根据权利要求17所述的粉末，该粉末含有钴。

19、通过前述任一项权利要求所定义的预合金化金属粉末得到的烧结工件。

20 20、权利要求1-17中任一项的粉末在制备烧结工件中的应用。

基于 3d 过渡金属的微细金属粉末

5 本发明涉及新的基于 3d 过渡金属的微细金属粉末。

人们知道，冶金工业的一个重要分支基于生产金属粉末，而这些粉末主要用作颜料或用于制造烧结工件。

使用的金属工件通常具体地是金属合金。可以想到，根据这些构成金属的彼此溶解度特性，金属合金可以是单相或多相体系。

10 使用纯金属粉末混合物制造烧结工件在要得到均匀的烧结工件时会遇到许多困难。

因此，希望制备预合金化粉末，其中每种颗粒含有合金的构成金属，其比例与整个粉末相同。

15 为了得到预合金化粉末，具体地可以采用金属盐或金属氢氧化物的共沉淀技术。然后，这些经干燥与任选地磨碎的共沉淀受到例如氢之类的还原剂的作用，得到金属粉末。

当希望在开始时使用在水中可溶解的金属盐时，可以制备含有所要求比例的金属盐或金属氢氧化物的悬浮液，再采用雾化方法使所得到的悬浮液进行共干燥操作。这样得到金属盐和/或
20 金属氢氧化物组成均匀的颗粒。其后，使用还原剂将这些颗粒还原成预合金化金属粉末。

人们知道，金属粉末的生产技术一般得到由多个彼此以点状连接的基本粒子构成的聚集体。磨碎技术一般能够增加单个基本粒子数，还能够减少聚集体中的基本粒子数。

25 正如前面所述，本发明涉及微细粉末。在本申请中，将基本

粒子的最大尺寸大于 200 纳米，但小于 5 微米的这样粉末称之“微细粉末”。基本粒子的尺寸具体地可采用扫描电子显微镜进行测定。微米粉末应该与纳米粉末 (nanometric powders) 相区别，纳米粉末的基本粒子尺寸小于约 100 纳米。

- 5 本发明涉及基于至少两种 3d 过渡金属的新金属粉末，所述过渡金属选自铁、钴、镍、锌和铜，还可含有钼。

本发明的粉末在各种应用中都有非常有利的性质，如在该说明书后面将更加明确说明的那样。

- 10 因此，本发明是提供一种预合金化的金属粉末，其基本上由至少两种选自铁、钴、镍、铜和锌的过渡金属，当铁含量大于或等于 50% (重量) 时还可含有钼，以及任选地 0-3% (重量) 添加剂构成，采用扫描电子显微镜测定所述预合金金属粉末基本粒子的尺寸大于 200 纳米，但小于 5 微米；以及使用这样一种粉末得到的烧结工件。

- 15 在本申请中，除非另有说明，由这类金属 (“基本” 成分) “基本上构成” 的粉末含有这些金属中的每一种金属，其量为 1% (重量) 以上，尤其是 3% (重量) 以上。这样一种成分在可以使用量为 3% 以下，尤其是 2% 以下或不到 1% 时，这时这种成分在它以如此低比例存在的合金中可看作是一种添加剂。

- 20 添加剂实际上可以是能够改善粉末或烧结工件性质的任何金属或非金属。在一定粉末中，添加剂具体地选自不是粉末基本成分 (如前面定义的成分) 的金属或这些金属氧化物。

- 25 添加剂存在的目的具体地是可以改善烧结操作性。人们知道，添加剂存在，甚至量很低 (例如约 0.1%)，往往都能够显著地降低烧结温度。

可根据简单的程序实验选择添加剂及其量。

在本申请中，金属的百分数是以该粉末中金属总重量计的重量百分数。

人们知道金属粉末易于被空气氧化，这种氧化作用随时间，
5 也随所存在金属的或多或少可氧化特性而增加。在本发明粉末中，在进行金属氢氧化物和/或金属盐还原的炉出口处的总氧含量(采用碳还原法测定)，一般地是以该粉末总重量计为 2% 以下。通过优化氢还原操作条件，可以达到(如果希望的话)低得多的氧含量。

10 本发明的粉末可以根据共沉淀，任选地采用雾化干燥，接着还原的方法进行制备，这些方法已在前面描述过，本身也是已知的。采用简单的程序实验，具体地采用热解重量分析，可以决定选择还原温度与时间。如果知道基本粒子尺寸随还原操作时的温度与加热时间而增加，可以优化这些粒子的尺寸。

15 下面将更具体描述构成本发明部分的某些组的粉末。当然，本发明还涉及用这样一些粉末得到的烧结件，更一般地涉及含有这些粉末的任何工业成品。

在本发明的粉末中，具体地列举：

(a)基本上由 50—98% (重量) 铁、2—40% (重量) 镍、0—
20 10% (重量) 铜和 0—10% (重量) 钼，任选地还含有至少一种添加剂构成的粉末，这些添加剂含量不大于 3% (重量)。该添加剂例如是钨。

在这些粉末中，具体地列举含有至少 60%，优选地至少 65% 铁的粉末。

25 具体地提及基本上由铁和镍；铁、镍和钼；铁、铜或镍；或

铁、铜、镍和钼构成的粉末。

这样一些粉末可用于制造烧结特种钢。

- (b) 基本上由 20—80%(重量)钴、20-80%(重量)镍, 以及任
选地含有至少一种添加剂构成的粉末, 添加剂的含量不大于 3%
5 (重量)。

这样一些粉末具体用于采用烧结法制造渗碳的碳化物(含有
钨的碳化物)与金属陶瓷(含有钛的碳化物)。

(c) 基本上由 60—95%(重量)铜和 5-40%(重量)锌, 还含有
至少一种添加剂构成的粉末, 添加剂的含量不大于 3%(重量)。

- 10 这样一些粉末具体可以用于采用烧结法制造金刚石刀, 电子
器件或焊接用材料(低温焊接)。

- (d) 基本上由铁、镍和钴, 还任选地含有至少一种添加剂构
成的粉末, 添加剂选自铜和钨, 添加剂的含量不大于 3%(重量),
这些成分的比例如下: 铁为不到 50%, 铁与镍之和为 30-90%, 而
15 钴为不到 50%。

具体地列举没有含有 40%以上铁的粉末。

这样一些粉末可以在采用烧结法制造金刚石刀中用作粘合
剂。它们还可以用作磁性颜料(例如涂料方面的颜料)或用于制
造烧结磁铁。

- 20 (e) 基本上由铁、镍和铜, 以及任选地含有至少一种添加剂
构成的粉末, 添加剂的含量不大于 3%(重量), 这些成分的比例
如下: 铁为 10-30%, 铜为 30-50%, 而镍为 30-50%; 具体地含有
15-25%铁、35-45%铜和 35-45%镍的粉末。

- 这样一些粉末具体地可以在采用烧结法制造金刚石刀中用作
25 粘合剂, 或用作烧结特种钢的基料。

(f) 基本上由铁、镍、钴和铜和至少一种添加剂构成的粉末，添加剂的含量不大于 3% (重量)，这些成分的比例如下：铁为不到 50%，优选的是不到 40%，铜为 1%以上至 50%，钴为 1%以上至 50%，而铁+镍之和为 30-90%。

- 5 这些粉末可以用作烧结特种钢的基料，或烧结金刚石刀用的粘合剂。

(g) 基本上由 40-85% (重量) 铜、5-40% (重量) 铁、0-30% (重量) 和与 5-40% (重量) 锌构成的粉末。

这些粉末具体地用作烧结金刚石刀用的粘合剂。

- 10 本发明还涉及如前面定义的粉末涂料中作为磁性颜料的应用，或能够在制造可使用的烧结件如导电器件、焊料、磁铁、特种钢，或在制造钨的碳化物或钛的碳化物或金刚石磨料或切削工具中作为粉末的应用。前面明确说明了各种粉末的应用领域。

- 一般地，在获得烧结件时所使用的本发明粉末，其优点是改善
15 善所得到工件的机械或物理性能，和/或其优点是尤其能够在不太高的温度和/或压力下进行操作而有利于烧结，和/或其优点是改善烧结件的致密作用。

下述实施例说明本发明。

实施例 1

- 20 将 7.27 千克氯化铜晶体和 1.64 千克氯化锌晶体溶解于 40 升水中，制备出氯化铜和氯化锌水溶液。将这种溶液倒入 40 升加热到 60°C 的 123 克/升氢氧化钠水溶液中，以便使铜和锌的氢氧化物共沉淀。如此得到的沉淀物再采用过滤进行分离，然后洗涤除去氯化钠。让这种沉淀物再悬浮于水中，然后用喷雾干燥器
25 进行干燥。通过在氢气下还原，然后用锤式磨碎机去聚集作用，得

到一种金属粉末，它含有 0.9%氧、76.9%铜和 22.1%锌。用扫描电子显微镜测定基本粒子平均尺寸为约 3 微米。通过无压力烧结，得到平均尺寸为 3 微米的具有非常均匀微观结构的工件，Brinell 硬度：115。

5 实施例 2

将 10.2 千克氯化铜晶体、0.81 千克氯化锌晶体和 1.75 升 152 克/升氯化铁溶液溶解于 22 升水中，制备出含有氯化铜、氯化锌和氯化铁的水溶液。将这种溶液倒入 50 升加热到 60°C 的 129 克/升氢氧化钠水溶液中，以便使铜、锌和铁的氢氧化物共沉淀。如此得到的沉淀物再采用过滤进行分离，然后进行洗涤。让这种沉淀物再悬浮于水中，然后用喷雾干燥器进行干燥。通过在氢气下还原，然后用锤式磨碎机去聚集作用，得到一种金属粉末，它含有 1.9%氧、82.5%铜、9.3%锌和 6%铁。

实施例 3

15 将 0.16 升氯化铜溶液（211 克/升铜）与 0.615 升氯化镍溶液（170.6 克/升镍）和 16.63 升氯化铁溶液（202 克/升铁）混合制备出含有氯化铜、氯化镍和氯化铁的水溶液。在搅拌下将这种溶液倒入 40 升加热到 60°C 的 213 克/升氢氧化钠溶液中，以便使铜、镍和铁的氢氧化物共沉淀。如此得到的沉淀物再采用过滤
20 进行分离，然后进行洗涤。以每千克沉淀物为约 5 升水的比例，将这种沉淀物再悬浮于水中。往这种悬浮液添加钼酸溶液（135 克/升钼），每千克沉淀加 0.01 升这种钼溶液。然后用喷雾干燥器进行干燥。通过在氢气下还原，然后用锤式磨碎机去聚集作用，得到一种金属粉末，它含有 1.39%氧、93.8%铁、3.15%镍、1.2%
25 铜和 0.53%钼。BET 法测定该粉末比表面是 0.54 米²/克。采用上

述方法得到的粉末冷压成平行六面体试样，约 60%相对密度，即该密度为理论密度的 60%。通过在氢气下炉中烧结操作（在 5 小时升温到 1100℃，然后在 1100℃ 恒温 1 小时，接着冷却约 12 小时），因烧结该工件体积收缩达 26%。

5 实施例 4

将 14 升氯化钴溶液（172 克/升钴）与 13.7 升氯化镍溶液（175.9 克/升镍）混合制备出含有氯化钴和氯化镍的水溶液。在搅拌下将这种溶液倒入 40 升加热到 60℃ 的 187.5 克/升氢氧化钠溶液中，以便使钴和镍的氢氧化物共沉淀。如此得到的沉淀物再
10 采用过滤进行分离，然后进行洗涤。以每千克沉淀为约 5 升水的比例，将这种沉淀物再悬浮于水中。这种悬浮液用喷雾干燥器进行干燥，然后在氢气下还原，再用锤式磨碎机去聚集作用，得到一种金属粉末，它含有 0.51%氧、49.7%钴和 49.7%镍。采用扫描电子显微镜测定基本粒子平均尺寸为约 2 微米。BET 法测定比表
15 面是 0.86 米²/克。

实施例 5-14

类似地，制备出预合金化粉末，其金属组成如下：

- 铁 97.5 ; 镍 2.5;
- 铁 85.2 ; 镍 9.8 ; 钼 5;
- 20 -铁 83; 镍 9.1; 铜 7.9;
- 铁 90; 镍 4.8; 铜 3.1; 钼 2.1;
- 铁 13; 镍 43.5; 钴 43.5;
- 铁 15; 镍 39.2; 钴 45; 钨 0.8;
- 铁 14; 镍 40.9; 钴 44.5; 铜 0.6;
- 25 -铁 20.3; 镍 40; 铜 39.7;
- 铁 35.5; 镍 49.5; 铜 10.2; 钴 4.5;
- 铁 11; 铜 55 ; 钴 19.8; 锌 14.2。