



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99801852. X

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1101859C

[22] 申请日 1999. 10. 15 [21] 申请号 99801852. X
[30] 优先权
[32] 1998. 10. 16 [33] FR [31] 98/13032
[86] 国际申请 PCT/FR99/02518 1999. 10. 15
[87] 国际公布 WO00/23630 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
让·弗朗索瓦·拉蒂格
让·马尼亚克
[56] 参考文献
EP774315A 1997. 05. 21
审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 隆天国际专利商标代理有限公司
代理人 杨淑媛 郑 霞

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 基于钨和/或钼和 3d 过渡金属的
细金属粉末

[57] 摘要

本发明涉及一种预合金化的金属粉末，其基本上由钨和/或钼、至少一种选自铁、钴、镍和铜的过渡金属，以及任选地至少一种添加剂构成，以金属总重量计，铁的含量低于 50%(重量)，添加剂总含量低于 3%(重量)，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，本发明也涉及使用这样的粉末得到的烧结工件。具体地在制造可使用的烧结工件如电接触器件、受热器、电腐蚀电极、机械平衡块、惯性单元、工具架、防辐射屏、防护件、烧结钢，或在制造金刚石荷电切削工具或磨具或钛的碳化物中的应用。

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

1、一种预合金化的金属粉末，该粉末由钨和/或钼、至少一种选自铁、
钴、镍和铜的过渡金属，以及任选地至少一种添加剂组成，该添加剂是能
5 够改善粉末或烧结工件性质的金属或非金属；以金属总重量计，铁含量低
于 50%（重量），添加剂总含量低于 3%（重量），采用扫描电子显微镜测定
所述预合金化的金属粉末基本粒子的尺寸大于 200 纳米，但小于或等于 5
微米，所述粉末选自下述粉末：

a) 由 35-95%（重量）钨和/或钼、5-65%（重量）铜和 0-3%（重
10 量）至少一种添加剂组成的粉末；

b) 由 80-99.5%（重量）钨、0.5-15%（重量）镍、0-10%（重量）
铁、0-10%（重量）铜和至少一种 0-3%（重量）添加剂组成的粉末，其中
当所述粉末的基本组分为钨、镍和铁时，该添加剂含量不是零；

c) 由 5-60%（重量）钨和/或钼、20-60%（重量）镍和/或铜、以
15 及含量低于 50%（重量）铁、含量不超过 30%（重量）钴和至少一种 0-3%
（重量）添加剂组成的粉末；

d) 由 20-60%（重量）钨和/或钼、10-40%（重量）钴和 10-50%
（重量）铜组成的粉末，并任选地含有铁作为添加剂；

e) 由 15-40%（重量）铜、50-80%（重量）镍和 5-20%（重量）钼
20 组成的粉末；

f) 由 5-40%（重量）钨和/或钼、60-95%（重量）镍和 0-3%（重
量）添加剂组成的粉末；和

g) 由 1-10%（重量）钨和/或钼、20-80%（重量）钴、20-80%（重
量）镍和 0-3%（重量）添加剂组成的粉末。

25 2、根据权利要求 1 所述的粉末，该粉末由 35-95%（重量）钨和/或钼、

- 5-65%（重量）铜和至少一种 0-3%（重量）添加剂组成。
- 3、根据权利要求 2 所述的粉末，其中该添加剂选自铁和钴。
- 4、根据权利要求 3 所述的粉末，其中每种添加剂，如果存在的话，低于粉末金属总重量的 1%（重量）。
- 5 5、根据权利要求 2 所述的粉末，该粉末含有 50-95%（重量）钨和 5-50%（重量）铜。
- 6、根据权利要求 5 所述的粉末，该粉末含有 10-25%（重量）铜。
- 7、根据权利要求 2 所述的粉末，该粉末由 35-95%（重量）钼和 5-65%（重量）铜组成。
- 10 8、根据权利要求 7 所述的粉末，该粉末含有 10-50%（重量）铜。
- 9、根据权利要求 1 所述的粉末，该粉末由 80-99.5%（重量）钨、0.5-15%（重量）镍、0-10%（重量）铁、0-10%（重量）铜和至少一种 0-3%（重量）添加剂组成，其中当所述粉末的基本组分为钨、镍和铁时，该添加剂的含量不为零。
- 15 10、根据权利要求 9 所述的粉末，其中所述添加剂是钴。
- 11、根据权利要求 9 或 10 所述的粉末，该粉末含有 90-95%（重量）钨。
- 12、根据权利要求 9 或 10 所述的粉末，该粉末由钨、镍、铁和至少一种添加剂组成。
- 13、根据权利要求 11 所述的粉末，该粉末由钨、镍、铁和至少一种
- 20 添加剂组成。
- 14、根据权利要求 9 或 10 所述的粉末，该粉末由钨、镍和铜及含有 0-1%（重量）铁和 0-1%（重量）钴组成。
- 15、根据权利要求 11 所述的粉末，该粉末由钨、镍和铜及含有 0-1%（重量）铁和 0-1%（重量）钴组成。
- 25 16、根据权利要求 1 所述的粉末，该粉末由 5-60%（重量）钨和/或钼、

20%至 60%（重量）镍和/或铜、以及含量小于 50%（重量）铁、含量不超过 30%（重量）钴和至少一种 0-3%（重量）添加剂组成。

17、根据权利要求 16 所述的粉末，该粉末含有 20-60%（重量）镍。

18、根据权利要求 16 和 17 中任一项所述的粉末，该粉末含有含量至少为 20%（重量）铁。

19、根据权利要求 17 所述的粉末，该粉末含有作为添加剂的铜。

20、根据权利要求 1 所述的粉末，该粉末由 20-60%（重量）钨和/或钼、10-40%（重量）钴和 10-50%（重量）铜组成，并任选地含有铁作为添加剂。

21、根据权利要求 1 的粉末，该粉末由 15-40%（重量）铜、50-80%（重量）镍和 5-20%（重量）钼组成。

22、根据权利要求 1 所述的粉末，该粉末由 5-30%（重量）钨、60-95%（重量）镍和 0-3%（重量）添加剂组成。

23、根据权利要求 22 所述的粉末，该粉末含有至少一种选自钴、铁和铜的添加剂。

24、根据权利要求 1 所述的粉末，该粉末由 1-10%（重量）钨和/或钼、20-80%（重量）钴、20-80%（重量）镍和 0-3%（重量）添加剂组成。

25、根据权利要求 24 所述的粉末，该粉末由钼、钴和镍组成，并任选地含有至少一种添加剂。

26、根据前述任一权利要求所述的粉末在制备烧结工件中的应用。

27、通过由权利要求 1-25 中任一项所定义的粉末而获得的烧结工件。

基于钨和/或钼和 3d 过渡金属的微细金属粉末

5 本发明涉及新的基于钨和/或钼和 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，按照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，但小于或等于 5 微米的这样粉末称之为“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。微细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 本发明涉及新的基于钨和/或钼和基于至少一种 3d 过渡金属的金属粉末，所述过渡金属选自铁、钴、镍和铜。

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，本发明提供一种预合金化的金属粉末，其基本上由钨和/或钼、至少一种选自铁、钴、镍和铜的过渡金属，以及任选地至少一种添加剂构成，以金属总重量计，铁的含量小于 50% (重量)，添加剂总含量小于 3% (重量)，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，基本上由钨、铁和镍构成的粉末除外；以及使用这样一种粉末得
15 到的烧结工件。

- 在本申请中，除非另有说明，由这样金属(“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
20 此低比例存在的合金中可看作是一种添加剂。

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可以是改善烧结操作性。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。

- 5 人们知道金属粉末易于被空气氧化，这种氧化作用随时间，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
- 10 含量。

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

15 度与加热时间而增加，则可以优化这些粒子的尺寸。

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：

- 20 (a)基本上由 35—95%钨和/或钼、5—65%铜、0—3%至少一种添加剂构成的粉末；这些添加剂可以具体选自铁和钴，每种添加剂(如果存在的话)例如可以是以粉末金属总重量计不到 1%。

在这些粉末中，具体列举含有 50—95%钨和 5—50%铜，优选地 10—25%铜的粉末。

- 25 还可以列举基本上由 35—95%钼和 5—65%铜，优选地 10—50%

铜构成的粉末。

基于钨和/或钼和铜的粉末具体地可用于采用烧结法制造电子接触器件或电—腐蚀电极器件。它们尤其具有耐电弧有害影响(腐蚀, 氧化作用)的良好性质。

- 5 这样一些粉末还可以用来制造用作受热器(或辐射器)的烧结工件, 其受热器的功能是抽出某些装置中的热量。

(b) 基本上由 80-99.5%(重量)钨、0.5-15%(重量)镍、0-10%(重量)铁、0-10%(重量)铜和 0-3%(重量)至少一种添加剂构成的粉末。

- 10 作为添加剂, 具体可以使用钴, 一般地, 其比例是以该粉末金属总重量计不大于 1%(重量)。还可以使用很低比例(例如 0-1%)的铜, 这时, 铜可看作是添加剂。

- 在这些粉末中, 具体列举含有 90-95%(重量)钨的粉末; 具体地基本上由钨、镍和铁构成的粉末, 它们例如可以含有 0-1%(重量)钴和/或 0-1(重量)铜作为添加剂。
- 15

在这些粉末中, 还可列举基本上由钨、镍和铜构成的粉末, 该粉末含有 0-1%(重量)铁和/或 0-1(重量)钴。

这样一些高密度粉末具体地可以用于采用烧结法制造平衡块、惯性单元、工具架、防辐射屏或防护件。

- 20 (c) 基本上由 5-60%(重量)钨和/或钼、0 至不到 50%(重量)铁、0-40%(重量)钴、0-80%(重量)镍、0-50%(重量)铜和 0-3%至少一种添加剂构成的粉末。

- 在这些粉末中, 具体列举含有 5-60%(重量)钨和/或钼、20%至 60%(重量)镍和/或铜、20%至不到 50%(重量)铁和 0-30%(重量)钴的粉末; 尤其是含有 20-60%(重量)镍和任选地 0-1%铜
- 25

作为添加剂的粉末。

在这些粉末中还可列举基本上由 20—60% (重量) 钨和/或钼、10—40% (重量) 钴、10—50% (重量) 铜和任选的铁作为添加剂构成的粉末。

- 5 这样一些粉末具体可以用于采用烧结法制造金刚石的工具，代替通常使用的以钴为主要成分的粘合剂。

最后可列举基本上由 15—40% (重量) 铜、50—80% (重量) 镍和 5—20% (重量) 钼构成的粉末。

- 10 这些粉末作为添加剂可以与铁粉，任选地与碳(例如石墨)混合得到烧接钢。

(d) 基本上由 5—40% (重量) 钨和/或钼、60 至 95% (重量) 镍、0—3% (重量) 添加剂构成的粉末，添加剂例如选自钴、铁和铜。

具体地列举含有 5—30% (重量) 钨和/或钼，尤其是基本上由钨和镍构成的粉末。

- 15 这样一些粉末在采用烧结法制造金刚石的工具中可以用作粘合剂。这样一种粘合剂改善了金刚石工具的机械性能。

(e) 基本上由 1—10% (重量) 钨和/或钼、20 至 80% (重量) 钴、20—80% (重量) 镍和 0—3% (重量) 添加剂构成的粉末。

- 20 在这些粉末中，具体地列举基本上由钼、钴和镍，以及任选地至少一种添加剂构成的粉末。

这样一些粉末具体地在采用烧结法制造金属陶瓷中可以用作粘合剂，即含有钛的碳化物的切削工具或磨具。

- 25 本发明还涉及如上述限定的粉末在制造可使用的烧结工件如电接触器件、受热器、电腐蚀电极、机械平衡块、惯性单元、工具架、防辐射屏、防护件、烧结钢，或在制造钛的碳化物或金刚石磨料或

切削工具中的应用。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—4

使用的原料是氯化钴 CoCl_2 ，以 170.6 克/升钴水溶液形式使用；结晶氯化铁 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，纯度为 98%；结晶氯化镍 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，
10 纯度为 97%；结晶氯化铜， $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，纯度为 96%。

通过往氯化钴溶液加入金属盐，制备含约 200 克/升不同金属的溶液。将金属盐溶液加热到 60°C ，再在搅拌下倒入氢氧化钠水溶液中，该溶液本身加热到 60°C 。计算出氢氧化钠的量，以便与由盐生成氢氧化物的化学计算量相比，氢氧化钠使用量过量 10%。
15 在温度 60°C 下保持搅拌 1 小时。过滤该混合物，再将沉淀物在 3.5 升加热到 60°C 的水中制成悬浮液，洗涤 3 次，然后过滤。而后将氢氧化物沉淀物在水中再制成悬浮液，在搅拌下，加入水合偏钨酸铵水溶液，其盐下面称之 AMT，它含有 85.98% WO_3 氧化物，同时强烈搅拌。

20 以前述方式，由下述产品制备含有 AMT 的氢氧化物悬浮液：

—第一种组成：293 厘米³氯化钴溶液；404.1 克氯化铁；233.7 克氯化镍和 20.53 克偏钨酸铵（AMT）；

—第二种组成：293 厘米³氯化钴溶液；101 克氯化铁；208.7 克氯化镍和 117.34 克 AMT；

25 —第三种组成：293 厘米³氯化钴溶液；203.7 克氯化铜和 117.34

克 AMT;

-第四种组成: 667.8 克氯化镍和 58.67 克 AMT。

如此得到的含有 AMT 的金属氢氧化物悬浮液, 用雾化干燥器 (“喷雾干燥器”) 进行干燥并粉化。

- 5 然后, 所得到的粉末在氢气氛下的炉中进行还原。该炉分成三个温度可独自调整的区域。粉末试样自动地在炉中移动, 以便总通过时间为 9 分半钟。第一种组成至第三种组成的温度区域调整为 600-700-750°C, 第四种组成为 500-600-650°C。

还原后所得到的粉末具有下述组成 (以重量百分数计):

- 10 第一种粉末: W 9.6; Co 23.4 ; Fe37.9 ; Ni 27.4 ; 氧 1.7;
 第二种粉末: W 39; Co 23.8 ; Fe10.9 ; Ni 26.6 ; 氧 0.5;
 第三种粉末: W 53.8 ; Co 23.7 ; Cu 20.5 ; 氧 2;
 第四种粉末: W 24.75 ; Ni 74.7 ; 氧 0.55;
 测定的氧含量是总氧。

- 15 比表面 (BET) 分别是 5.4 ; 1.77 ; 5.25 和 2.3 米²/克。

在恒温炉中进行还原时可得到类似的结果: 在 725°C (第一种粉末至第三种粉末) 或在 625°C (第四种粉末)。

然后, 在喷射氮下用磨碎机磨碎这些粉末, 以便减小聚集体的尺寸。

- 20 烧结试验

- 采用高压高温装置进行烧结。使用的模板是 4 圆柱阳模石墨模板。烧结工件是直径 20 毫米、厚度 5 毫米的“棋子”。根据理论密度, 可计算出得到具有这些尺寸的烧结工件所需要的粉末量。加热粉末试样以便在 10 分钟后达到烧结温度。在前 7 分钟,
25 施加的压力是 15Mpa。然后, 施加的压力是 32.5Mpa。观察到一

个温度平台，时间为 2 分钟，然后停止加热，并保持压力 32.5Mpa 达 1 分钟。

第一种粉末烧结温度是 800°C，第二种粉末为 1000°C，第三种粉末为 950°C，而第四种粉末为 800°C。

5 实施例 5

将 6.61 升氯化铜溶液（211 克/升铜）与 17.65 升氯化镍溶液（175.9 克/升镍）混合，制备出含有铜和镍氯化物的水溶液。在搅拌下将这种溶液倒入 50 升加热到 60°C 的氢氧化钠溶液中，该溶液浓度为 132 克/升，以便进行氢氧化铜和氢氧化镍共沉淀。

10 如此得到的沉淀物然后采用过滤方法分离，再干燥。以每 1 千克沉淀物使用约 5 升水的比例将该沉淀物再悬浮于水中。往这种悬浮液添加市售钼酸溶液，该溶液浓度为 113 克/升钼，每千克沉淀物加入 0.35 升这种钼溶液。在雾化干燥器中干燥，然后在氢气下还原，再采用锤式磨碎机进行去聚集作用，得到金属粉末，

15 该粉末含有 0.24%氧、59.7%镍、27.1%铜和 12.7%钼。采用扫描电子显微镜测定得到平均基本粒子尺寸为约 1 微米。

称之“钼酸”的市售产品基本上由钼酸铵组成。

实施例 6

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，制备出含有钴和镍氯化物的水溶液。在搅拌下将这种溶液倒入 40 升加热到 60°C 的氢氧化钠溶液中，该溶液浓度为 187.5 克/升，以便进行氢氧化钴和氢氧化镍共沉淀。如此得到的沉淀物然后采用过滤方法分离，再干燥。以每 1 千克沉淀物使用约 5 升水的比例将该沉淀物再悬浮于水中。往这种悬

20 浮液添加钼酸溶液，该溶液浓度为 23.1 克/升钼，每千克沉淀加

25

入 0.7 升这种钼溶液。在雾化干燥器中干燥，然后在氢气下还原，再采用锤式磨碎机进行去聚集作用，得到金属粉末，该粉末含有 0.37%氧、47%钴、47%镍和 5.1%钼。采用扫描电子显微镜测定得到平均基本粒子尺寸为约 0.5 微米。采用 BET 法测定的比表面是

5 1.79 米²/克。

将这种粉末冷压成平行六面体试样，相对密度为约 60%。通过在氢气下炉中烧结（在 5 小时温度升到 1100°C，然后在 1100°C 达 1 小时，再冷却约 12 小时），这些试样达到的密度为理论密度的 97.3%。采用光学显微镜观察，烧结工件抛光横截面结构显

10 得非常细，非常均匀。

实施例 7-10

类似地制备含有下述组成的粉末（以重量百分数计）：

-W 93.4 ; Ni 4 ; Cu 2.4 ; 氧 0.11;

基本粒子平均尺寸：0.5 微米；

15 -W 79.9 ; Cu 19.9 ; 氧 0.14;

基本粒子平均尺寸：0.5 微米；

比表面（BET）：0.73 米²/克；

-W 79.9 ; Cu 19.1 ; Co 1.1 ; 氧 0.14;

-Mo 88.5 ; Cu 10.4 ; 氧 0.17;

20 基本粒子平均尺寸：0.5 微米。