



(10) 授权公告号 CN 111699062 B

(45) 授权公告日 2023.01.24

(21) 申请号 201980012679.7

(22) 申请日 2019.02.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111699062 A

(43) 申请公布日 2020.09.22

(30) 优先权数据
18156802.3 2018.02.14 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.08.13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/052917 2019.02.06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/158418 DE 2019.08.22

(73) 专利权人 H.C.施塔克钨业股份有限公司
地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 尤利亚妮·米斯·马克特舍费尔
阿尔明·奥尔布里希 安雅·魏兰
弗朗克·范德皮滕
伊内斯·兰普雷希特

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
专利代理师 薛琦

(51) Int.Cl.
B22F 1/18 (2022.01)
G22C 29/08 (2006.01)
B22F 9/22 (2006.01)
G22C 29/02 (2006.01)
G22C 29/16 (2006.01)

审查员 郑玉凯

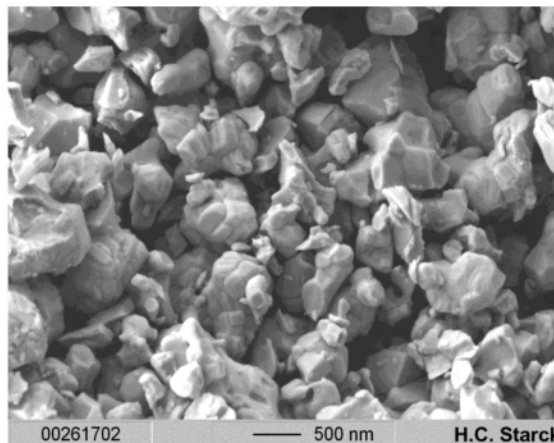
权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

包含镀覆的硬质材料颗粒的粉末

(57) 摘要

本发明涉及一种制备氢氧化物的钴化合物镀覆的硬质材料的方法,并涉及包含该镀覆的硬质材料颗粒的粉末及其应用。



1. 一种制备镀覆的硬质材料颗粒的方法,包括以下步骤:
 - a) 提供包含钴己胺-配合物的水溶液;
 - b) 将硬质材料颗粒添加到所述水溶液中以获得包含氢氧化化的钴化合物镀覆的硬质材料颗粒的悬浮液,其中,所述氢氧化化的钴化合物的化学组成由式 $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ 表示,其中 $y = z - 2x$, z 表示钴的氧化价态,其中 $2.9 \leq z \leq 3$ 且 $0 \leq x \leq z - 2$;和
 - c) 分离所述的镀覆的硬质材料颗粒。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述氢氧化化的钴化合物选自羟基氧化钴、氢氧化钴及其混合物。
3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述的硬质材料为碳化钨(WC)。
4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤a)中,所述水溶液通过将包含至少一种Co(II)-盐的水溶液与氨混合,然后将所得的混合物与氧化剂混合来制备。
5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述Co(II)-盐选自硫酸盐、硝酸盐、氯化物、乙酸盐及其混合物。
6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤b)中,所述悬浮液还包含氢氧化钠。
7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法在步骤c)之后还包括步骤d):将所述氢氧化化的钴化合物还原为钴金属。
8. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,所述氢氧化化的钴化合物的还原在常压下、氢气流中进行。
9. 一种包含硬质材料颗粒的粉末,其特征在于,所述硬质材料颗粒具有氢氧化化的钴化合物的镀层,其中,所述氢氧化化的钴化合物的化学组成由式 $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ 表示,其中 $y = z - 2x$, z 表示钴的氧化价态,其中 $2.9 \leq z \leq 3$ 且 $0 \leq x \leq z - 2$ 。
10. 如权利要求9所述的粉末,其特征在于, $2.98 \leq z \leq 3$ 。
11. 如权利要求9或10所述的粉末,其特征在于,镀覆的硬质材料颗粒通过如权利要求1至8中任一项所述的方法制备。
12. 如权利要求9所述的粉末,其特征在于,所述镀层最多占所述粉末的20wt%。
13. 如权利要求12所述的粉末,其特征在于,所述镀层占所述粉末的2至15wt%。
14. 如权利要求9所述的粉末,其特征在于,根据ISO 13320确定,镀覆的硬质材料颗粒的粒度与未镀覆的硬质材料颗粒的粒度之比为1.05至15。
15. 如权利要求14所述的粉末,其特征在于,根据ISO 13320确定,镀覆的硬质材料颗粒的粒度与未镀覆的硬质材料颗粒的粒度之比为1.05至5。
16. 如权利要求15所述的粉末,其特征在于,根据ISO 13320确定,镀覆的硬质材料颗粒的粒度与未镀覆的硬质材料颗粒的粒度之比为1.05至1.5。
17. 如权利要求9所述的粉末,其特征在于,根据ASTM B330确定,镀覆的硬质材料颗粒的FSSS粒度与未镀覆的硬质材料颗粒的FSSS粒度之比为1.01至4。
18. 如权利要求17所述的粉末,其特征在于,根据ASTM B330确定,镀覆的硬质材料颗粒的FSSS粒度与未镀覆的硬质材料颗粒的FSSS粒度之比为1.01至2。
19. 如权利要求18所述的粉末,其特征在于,根据ASTM B330确定,镀覆的硬质材料颗粒的FSSS粒度与未镀覆的硬质材料颗粒的FSSS粒度之比为1.01至1.5。
20. 如权利要求10至19中任一项所述的粉末在制备硬质合金产品中的应用。

21. 如权利要求10至19中任一项所述的粉末在制备硬质合金产品的增材制造工艺中的应用。

包含镀覆的硬质材料颗粒的粉末

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备氢氧化化的钴化合物镀覆的硬质材料的方法,并涉及包含该镀覆的硬质材料颗粒的粉末及其应用。

背景技术

[0002] 硬质合金自一百多年前开始使用,尤其被用于制备特别强大的切削和钻孔工具。

[0003] 术语“硬质合金”指由金属硬质材料制成的烧结复合材料,而金属硬质材料单独使用时,由于其高硬度而具有相当高的脆性,因此通常嵌在金属基体中以便可以实际应用,这些金属基体主要来自铁族元素铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)(所谓的粘合剂或粘合金属)中的软质和韧质元素。金属硬质材料本身通常由各种过渡金属的碳化物、氮化物、硅化物和/或硼化物组成。通常,所述过渡金属使用高熔点的难熔金属,例如钨、钽、铌和/或钼,但也使用其他过渡金属,例如铬、钒和钛,包括它们的混合晶体。

[0004] WC/Co(碳化钨/钴)-硬质合金是最常见的硬质合金之一,目前仍具有迄今为止最大的市场份额,根据不同用途,WC-粉末在其粒度、粒度分布和钴含量方面种类繁多。

[0005] 为了在材料中获得均匀的结构,在常规(非增材)的通过粉末冶金硬质合金制备中,必须首先将WC-粉末与Co-粉末充分混合。这通常是通过将WC-粉末与适量的钴粉末,在例如磨碎机或搅拌球磨机内一起研磨而完成的,通常在液态烃(例如己烷)存在下进行,所述液态烃在混合过程完成后再通过真空干燥除去。随后,通常在添加添加剂(例如石蜡或有机蜡)之后,例如通过挤出(挤压),注模/MIM(金属注射成型)(热压或冷压)或轴向冷压来压制生坯。通过在适当温度下使生坯脱脂以除去仍然存在的有机成分,通过在金属粘合剂的熔融温度范围内的温度下进行烧结来进行进一步的压实。在随后的步骤中,如有必要,仍可以进行压后热等静压,并且可以对所得的硬质合金部件进行进一步的机械后处理(例如车削、铣削和/或研磨)和/或镀覆工艺(CVD(化学气相沉积)或PVD(物理气相沉积))。

[0006] 在硬质合金生产中特别重要的是烧结步骤,如上所述,在通过高温烧结,例如在接近钴的熔点(1495°C)下产生由硬质合金制成的相当致密的坯。钴-和WC-颗粒在预混合物中的最佳分布特别重要,其设置可能会遇到相当大的困难,特别是如果考虑到中等品级(1μm范围内)的超细(纳米级)WC-粉末至相当粗糙的WC-粉末(约40-100μm)都必须与质量多得多的钴金属粉末尽可能均匀地混合。

[0007] 通过钴-镀覆WC-颗粒无疑可以实现从一开始就更好的钴的更均匀分布。因此,在硬质合金工业中长期以来一直希望通过工业上可行的和经济上有效的生产方法获得这些粉末,并将其用于测试目的。例如,可以想象的是,在镀层足够均匀的情况下,就可以完全避免在磨碎机或搅拌球磨机中对WC-粉末和钴粉末进行复杂的联合研磨。这也意味着可以省去对安全性要求极高的有机溶剂的处理,并且硬质合金生产者可以最大程度地减少涉及钴金属粉末处理的操作,钴金属粉末不仅被认为具吸入致癌性,而且被认为具皮肤致癌性。

[0008] 原则上,可以通过化学还原 Co^{2+} -离子直接实现在硬质材料颗粒上镀覆金属钴。这

是众所周知的,并且使用特定的镀液组成在基材上镀覆例如镍或钴,在所谓的无电解镀中被广泛使用。常见的还原剂例如为次磷酸盐、肼或具有足够还原能力的有机还原剂。然而,在这些方法中,为了实现在所需的基材上实际发生金属沉积,而不发生所谓的自然沉淀,通常必须在基材表面上接种异物晶体,例如钯晶体,然后将其用作实际金属沉积的核。由于经济和其他原因,硬质合金粉末制备中不可能使用钯。

[0009] WO 2006/069614描述了一种方法,其通过在180°C和34.5bar的压力下用氢气从Co(II)-盐氨溶液中还原得到钴金属镀层。

[0010] WO 2004/26509描述了一种方法,其首先将硬质材料颗粒镀上金属盐,然后金属盐层应在200°C、压力下中间转化为氧化或氢氧化化的化合物,最后在30bar的压力和200°C的温度下向反应器通入氢气,实现金属钴的还原。

[0011] 上述方法的共同之处在于,在升高的温度和至少30bar的极高的氢气压力下的高压釜中,通过在水性介质中的氢气还原生产金属钴。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种钴镀覆的硬质材料颗粒的简单方法,该方法避免了现有技术中必要的、极端的和安全技术要求极高的反应条件,并且同时实现了非常均匀地镀层施加。

[0013] 令人惊讶地发现是,该目的是通过不加压的方法实现的,其中在第一步中用氢氧化化的钴化合物镀覆硬质材料颗粒,并在第二步中将氢氧化化的钴化合物还原成金属钴。

[0014] 因此,本发明的第一主题是一种制备镀覆的硬质材料颗粒的方法,其包括如下步骤:

[0015] a) 提供包含至少一种钴胺-配合物的水溶液;

[0016] b) 将硬质材料颗粒添加到所述水溶液中以获得包含氢氧化化的钴化合物镀覆的硬质材料颗粒的悬浮液;和

[0017] c) 分离所述的镀覆的硬质材料颗粒。

[0018] 所述的氢氧化化的钴化合物优选选自氢氧化钴(III)、羟基氧化钴、氢氧化钴(II)及其混合物。

[0019] 本发明中,三价钴的氢氧化化合物指化学式为 $\text{CoO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ 的化合物,其中 $0 \leq x \leq 1$ 。

[0020] 进一步地,本发明中,氢氧化钴(II)指化学式为 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的化合物。

[0021] 两者的混合物在本发明中指的是化学式为 $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ 的化合物,其中 $y = z - 2x$,其中 z 是钴的氧化价态,指为 $2 \leq z \leq 3$ 和 $0 \leq x \leq z - 2$ 。

[0022] z 的值优选为 $2.5 \leq z \leq 3$,特别优选为 $2.9 < z \leq 3$ 。

[0023] 在本发明方法的一优选的实施方案中,硬质材料颗粒是过渡金属的碳化物、氮化物和/或碳氮化物,过渡金属选自钨、钽、铌、钼、铬、钒、钛及其混合物。

[0024] 硬质材料的特征尤其在于高硬度和高熔点。因此,在一优选的实施方案中,硬质材料为碳化钨(WC)。

[0025] 令人惊讶地发现是,如果使用钴(III)己胺-配合物作为钴胺配合物,则可以用氢氧化化的钴化合物实现硬质材料颗粒的特别均匀的镀层。因此,在一优选的实施方案中,钴胺

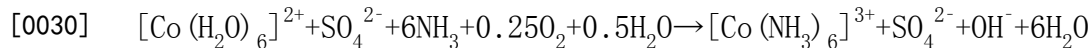
配合物为钴己胺-配合物。

[0026] 在一优选的实施方案中,步骤a)的水溶液优选通过将包含至少一种Co(II)-盐的水溶液与氨混合,然后将所得的混合物与氧化剂混合来制备。

[0027] 所述氧化剂优选选自空气、氧气、过氧化氢及其混合物。

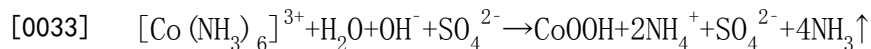
[0028] 在本发明方法的进一步优选的实施方案中,所述Co(II)-盐选自硫酸盐、硝酸盐、氯化物、乙酸盐及其混合物。所述Co(II)-盐特别优选为硫酸钴。在另一优选实施方案中,涉及所述Co(II)-盐是硝酸钴。

[0029] 不受任何特定理论的限制,据知钴(III)胺-配合物的形成例如根据如下方程式进行:



[0031] 优选地,如本发明所述的方法的步骤b)中,进一步将氢氧化钠添加到所述悬浮液中。令人惊讶地发现是,加入氢氧化钠不仅可以提高转化率,而且还可以降低镀覆的硬质材料颗粒的集聚趋势。在进一步优选的实施方案中,如本发明所述的方法可以使用超声波进行。令人惊讶地发现是,以这种方式尤其可以进一步降低颗粒的集聚趋势。替代地或附加地,例如可以通过使用超声波或通过调节搅拌强度来影响集聚趋势。

[0032] 假设在不添加烧碱的情况下进行氢氧化化的钴化合物的沉淀,钴(III)胺-配合物的反应是通过加热和排出过量的氨来进行的,如CoOOH的例子所示:



[0034] 因此,在优选的实施方案中,将所述悬浮液加热至60至100°C,特别优选65至85°C的温度。在另一实施方案中,所述钴(III)胺配合物的反应也可以通过在减压下工作来支持。

[0035] 如本发明所述的方法不限于所述硬质材料颗粒的特定粒度。因此,在优选实施方案中,所述硬质材料颗粒的粒度为0.1至100μm,优选0.5至50μm,特别优选1至40μm。粒度的测定根据ASTM E B330,使用Fisher Model Sub-Sieve Sizer (FSSS)。粒度在本发明中表示颗粒的当量直径。

[0036] 在一个优选的实施方案中,如本发明所述的方法在步骤c)之后还包括步骤d):将所述的氢氧化化的钴化合物还原成钴金属。令人惊讶地发现是,还原反应可在常压下、氢气流中进行,并且现有技术中描述的诸如升高的压力或特殊的装置等条件是不必要的。因此,在一优选实施方案中,氢氧化化的钴化合物的还原在常压下、氢气流中进行。

[0037] 本发明的另一个主题是通过上述方法获得的镀覆的硬质材料颗粒。

[0038] 本发明的另一个主题是一种包含硬质材料颗粒的粉末,其特点在于,所述硬质材料颗粒具有氢氧化化的钴化合物的镀层。镀覆的硬质材料颗粒优选如本发明所述的方法生产。

[0039] 在一个优选的实施方案中,氢氧化化的钴化合物的化学组成由式 $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ 描述,其中 $y = z - 2x$, z 表示钴的氧化价态,其中 $2 \leq z \leq 3$ 且 $0 \leq x \leq z - 2$ 。在特别优选的实施方案中, $2.5 \leq z \leq 3$;特别优选 $2.9 \leq z \leq 3$,极特别优选 $2.98 \leq z \leq 3$ 。

[0040] 在一个进一步优选的实施方案中,所述硬质材料颗粒镀覆有金属钴。

[0041] 令人惊讶地发现是,根据本发明制得的粉末的特点在于用氢氧化化的钴化合物均匀且几乎完全地镀覆。

[0042] 根据本发明制得的粉末的特点在于,氢氧化化的钴化合物非常均匀地沉积在硬质材料颗粒上。

[0043] 在一个优选的实施方案中,当钴以金属的形式存在,根据ASTM D 3663测定,本发明的粉末的BET比表面积为 0.05 至 $5\text{g}/\text{m}^2$,优选为 0.05 至 $2\text{g}/\text{m}^2$ 。当钴以氢氧化化的形式存在,则优选地,粉末的比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0044] 根据本发明制得的粉末的特点还在于高的烧结活性。因此,根据本发明制得的粉末适用于例如制备以其高机械强度和高耐磨性为特征的部件。这些性质主要归因于粉末中存在的特征性硬质材料。为了成品部件也受益于这些特性,硬质材料颗粒在硬质合金中的比例应尽可能高。这意味着,反之,粘合金属的含量应限制为抵消硬质材料的自然脆性所需的最小必需量。钴作为粘合金属的使用进一步代表着不可忽略的成本因素,因此也出于这个原因,粘合金属的含量不应超过技术上最小必需量。因此,在本发明的一个优选实施方案中,镀层最多占粉末的 $20\text{wt}\%$,优选 2 至 $15\text{wt}\%$ 。

[0045] 根据本发明制得的粉末的特点在于低的集聚趋势。集聚趋势的度量是,例如,镀覆材料与未镀覆材料的粒度分布的D50值之比。

[0046] 在一个优选的实施方案中,镀覆的硬质材料颗粒的粒度与未镀覆的硬质材料颗粒的粒度之比为 1.05 至 15 ,优选 1.05 至 5 ,特别优选 1.05 至 1.5 ,其中,根据ISO 13320使用Master Sizer测量的粒度分布的D50值作为计算的基础。

[0047] 有别于上述的一个值是根据ASTM B330的所谓的Fisher值FSSS,其应理解为初级颗粒的中值粒度的当量直径。本发明中,该值通过镀覆仅略微增加,例如对于市售的WC DS 100材料从 1.0 增加到 1.3 。因此,本发明的另一主题为氢氧化化的钴化合物和/或金属钴镀覆的硬质材料颗粒,其特点在于,镀覆材料与未镀覆材料的根据ASTM B330测定的FSSS值之比为 1.01 至 4 ,优选为 1.01 至 2 ,特别优选为 1.01 至 1.5 。

[0048] 在另一个优选的实施方案中,镀覆的硬质材料颗粒以离散颗粒的形式存在于根据本发明制得的粉末中。令人惊讶地发现是,在根据本发明制得的粉末中通常不会发生或仅在很小的程度上观察到强烈的集聚。不受任何特定理论的限制,这归因于所选镀层材料及其沉积的特定工艺。

[0049] 根据本发明制得的粉末优选用于生产硬质合金,其可以使用常规制造方法和增材制造技术进行加工。

[0050] 因此,本发明的另一个主题是根据本发明的镀覆的硬质材料颗粒和/或根据本发明的粉末在常规制造工艺中的用途。所述颗粒和/或粉末可以例如通过传统的粉末冶金路线,经成形、压实、脱脂和烧结或烧结-热等静压来加工。令人惊讶地发现是,根据本发明的用途使得可以部分或甚至完全省去在制造过程中通常必需的、上游的、复杂的且安全技术要求高的在硬质材料和粘合金属粉末之间的混合步骤。

[0051] 本发明的另一个主题是根据本发明制得的镀覆的硬质材料颗粒和/或根据本发明制得的粉末在增材制造过程中的用途。在这些制造过程中,所述粉末和/或颗粒优选直接用作粉末床,以喷雾造粒的粉末形式,或用作印刷油墨的组分。所述增材制造工艺优选为粉末床熔合工艺,例如选择性激光烧结,粘合剂喷射技术或直接印刷工艺。

具体实施方式

[0052] 借助于以下实施例更详细地解释本发明,但绝不应该将其理解为对发明构思的限制。

[0053] 首先,按如下方法制备含有钴胺配合物的溶液:

[0054] a) 将1145g七水合硫酸钴溶解在4.5L水中,然后在搅拌的同时将3L浓氨水(25%)加入溶液中。然后使空气通过玻璃料通入16小时。初始沉淀蓝色 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 迅速溶解,并且获得了深红色溶液。装入水至正好8.00L,并且每1500mL用来镀覆400gWC(5种不同品级)。

[0055] b) 通过本发明的方法用氢氧化化的钴化合物镀覆碳化钨的步骤如下:将2L水注入可加热的搅拌反应器中,并在搅拌下将400gWC悬浮在其中。然后将悬浮液与1500毫升钴己胺配合物溶液混合,并用约0.5升水补足溶液至4升。然后不断搅拌溶液,将其在5小时内缓慢加热至80°C,然后在该温度下再搅拌3小时。在整个时间内通过计量加入水来补偿由于蒸发引起的液体损失,以使悬浮液的体积保持恒定。氨被除去,pH值从10降至6.6至6.8,悬浮液呈深棕色。

[0056] c) 趁热过滤悬浮液,用2L温水(60°C)洗涤深棕色滤饼,然后在90°C的干燥箱中过夜干燥。表1总结了根据本发明制得的镀覆有氢氧化化的钴化合物的碳化钨的产量和所分析的性质。来自母液和滤液的未沉淀的钴被转化为钴(II)盐,可以重复使用。

[0057] d) 得到的每一个氢氧化化的钴化合物镀覆的碳化钨的一部分分别被还原的步骤如下:将200g的颗粒在金属舟皿(Thermax)中称重。舟皿被推入管式炉。充入氩气后,将氢气通入炉子,并将温度以10°C/min的速度首先升至650°C。在该温度下保持2小时,然后以10°C/min的速度进一步加热至750°C。同样在750°C下保持2小时之后,使炉子在氩气下冷却。下表1中还总结了根据本发明制得的镀覆有金属钴的碳化钨的产量和所分析的性质。

[0058] 表1:

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
所采用的碳化钨 (H.C. Starck Tungsten GmbH 标准品级)					
WC-品级	WC DS60	WC DS100	WC DS250	WC MAS900	WC MAS4000
当量直径 FSSS[μm]	0.64	1.04	2.4	11.4	35
粒度分布 D_{50} [μm]	0.81	1.26	3.24	13.2	51.9
比表面积[m^2/g]	1.70	1.01	0.45	0.09	0.03
用氢氧化化的钴化合物镀覆碳化钨					
原料 WC[g]	400	400	400	400	400
产量 WC/ $\text{Co}_x(\text{OH})_y$ [g]	466.6	457.0	465.3	458.3	467.1
Co[ma%]	7.71	7.97	7.83	7.91	7.74
粒度分布 D_{50} [μm]	9.58	7.64	13.89	15.18	63.2
氢氧化化的钴化合物镀覆的碳化钨的还原					
原料 WC/ $\text{Co}_x(\text{OH})_y$ [g]	200	200	200	200	200
产量 WC/Co[g]	187.2	191.4	188.0	190.8	187.1
Co[ma%]	8.24	8.37	8.33	8.29	8.27
当量直径	1.02	1.28	3.26		

[0059]

	FSSS[μm]					
[0060]	粒度分布 D_{50} [μm]	10.49	8.49	15.74	18.06	68.5
	比表面积[m^2/g]	1.88	1.32	0.53	0.18	0.06

[0061] 图1a、1b和1c显示了用于精细碳化钨品级WC DS100的根据本发明方法的各个步骤。

[0062] 图1a显示了粒度为 $1.04\mu\text{m}$ (FSSS) 的原始的WC-粉末。

[0063] 图1b显示了镀覆有 $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ 的WC-颗粒。

[0064] 图1c显示了镀覆的颗粒,其中钴作为金属存在。通过FSSS方法测得其粒度为 $1.28\mu\text{m}$ 。

[0065] 在这个具体实施例中(表1的实施例2),使用了商购自Fa.H.C.Starck Tungsten GmbH的WC DS100作为原材料,其FSSS值为 $1.04\mu\text{m}$,其BET比表面积为 $1.01\text{m}^2/\text{g}$ 。所用WC-粉末的粒度分布的 D_{50} 值为 $1.2\mu\text{m}$ 。最终产品WC/Co的FSSS值为 $1.28\mu\text{m}$,且BET比表面积为 $1.32\text{m}^2/\text{g}$ 。根据ISO13320通过激光衍射测量的粒度分布的 D_{50} 值为 $8.5\mu\text{m}$ 。钴含量为8.4%。如对比所示,比表面积(BET ISO 9277)和FSSS值仅略有变化。这些轻微的变化表明,本发明制得的颗粒具有低的集聚趋势。由于该特性,本发明制得的粉末非常适合用于硬质合金部件的常规生产工艺,在该工艺中可以将它们压制成生坯。由于所产生的流动性,这些粉末还可用于增材制造工艺,例如激光熔化,其中成品部件以增材的方式构建。

[0066] 图2显示了根据实施例2的本发明制得的镀覆有钴金属的WC-颗粒的八万倍放大图。

[0067] 图3的电子显微镜照片显示了本发明的方法可以应用于所有常规的WC-品级。从上到下分别描述了5个实施例中WC、 $\text{WC}/\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ 和WC/Co的显微照片。

[0068] 可知,使用精细的WC-粉末,几乎完美地形成了低厚度的镀层。对于较大的WC-颗粒,当钴含量相同时,层厚度增加,并且在镀有Co-氢氧化物的WC中会形成干燥裂纹。在还原时,自然会有收缩过程,因为金属钴的密度高于氢氧化钴。特别是在WC品级较粗的情况下,这会导致在WC-颗粒的表面形成岛状金属钴。但是,这些金属多孔的纳米级钴区域不会剥落,而是出人意料地牢固地附着在WC-颗粒的表面,并且非常均匀地分布在粉末床中。

[0069] 图4显示了用常规方法施加镀层的镀覆的WC颗粒。即,使WC颗粒悬浮在 CoSO_4 溶液中,将该溶液加热至 60°C ,并添加 NaHCO_3 。将所得的镀覆有碱性碳酸钴的颗粒置入氢气流中,以将碳酸钴还原成金属钴。从图4可以看出,这导致大粒度的钴颗粒,其中大部分以分离状存在,并且不形成镀层。

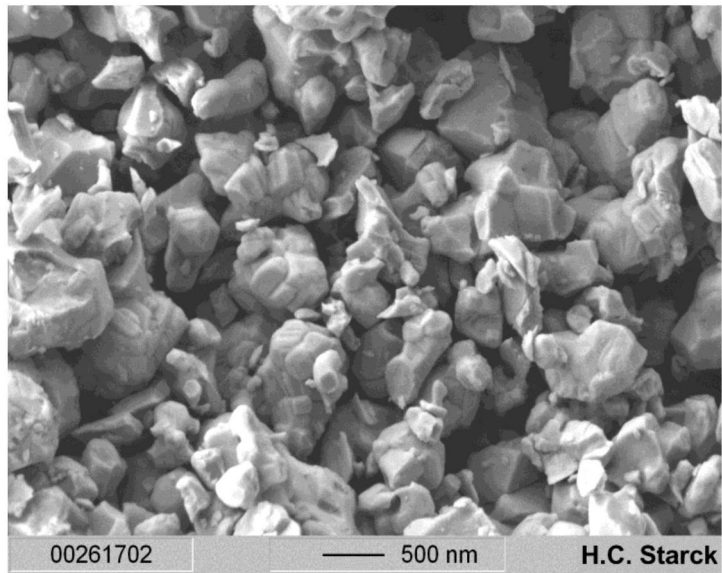


图1a

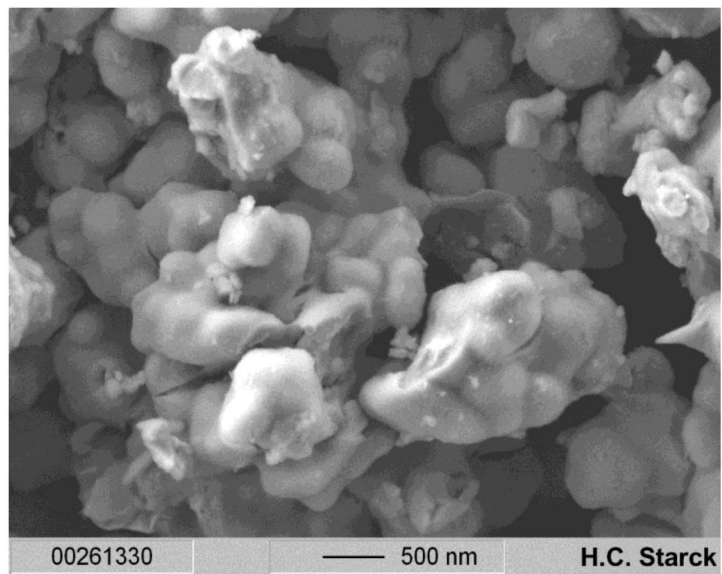


图1b

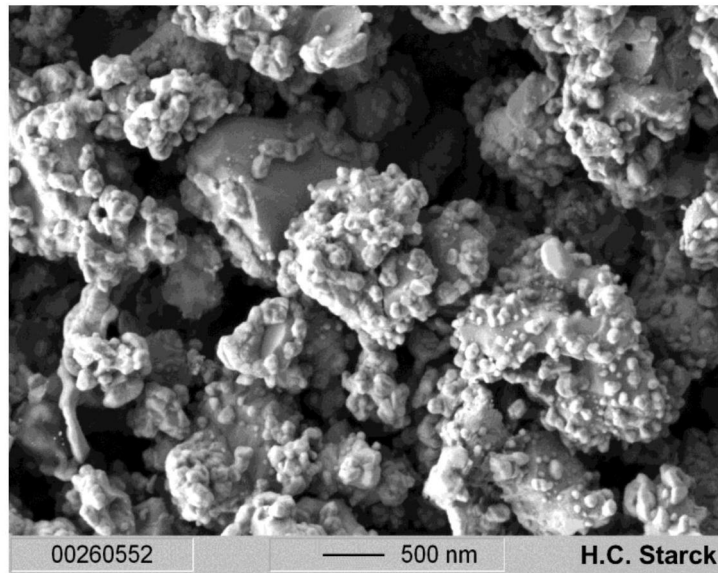


图1c

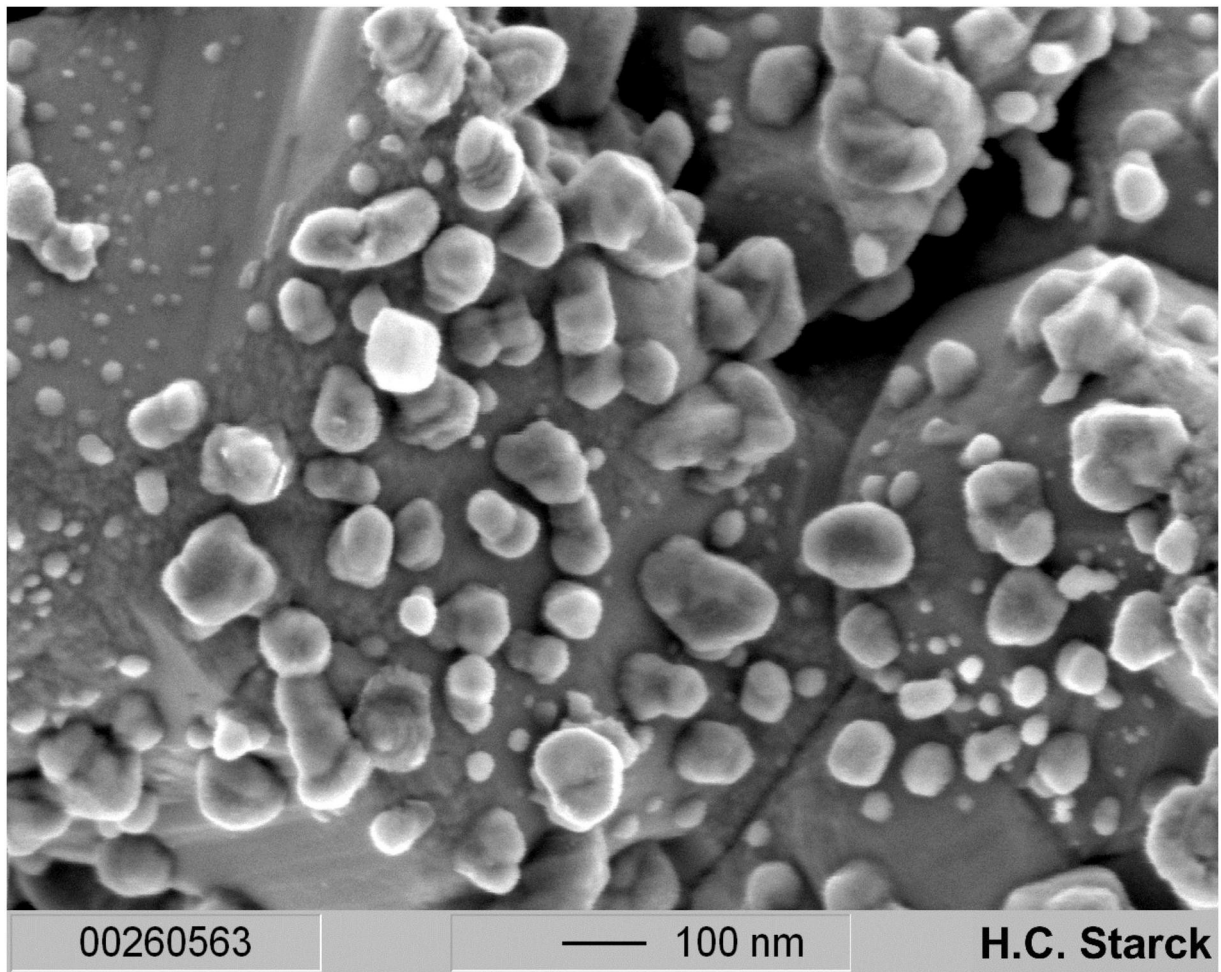


图2

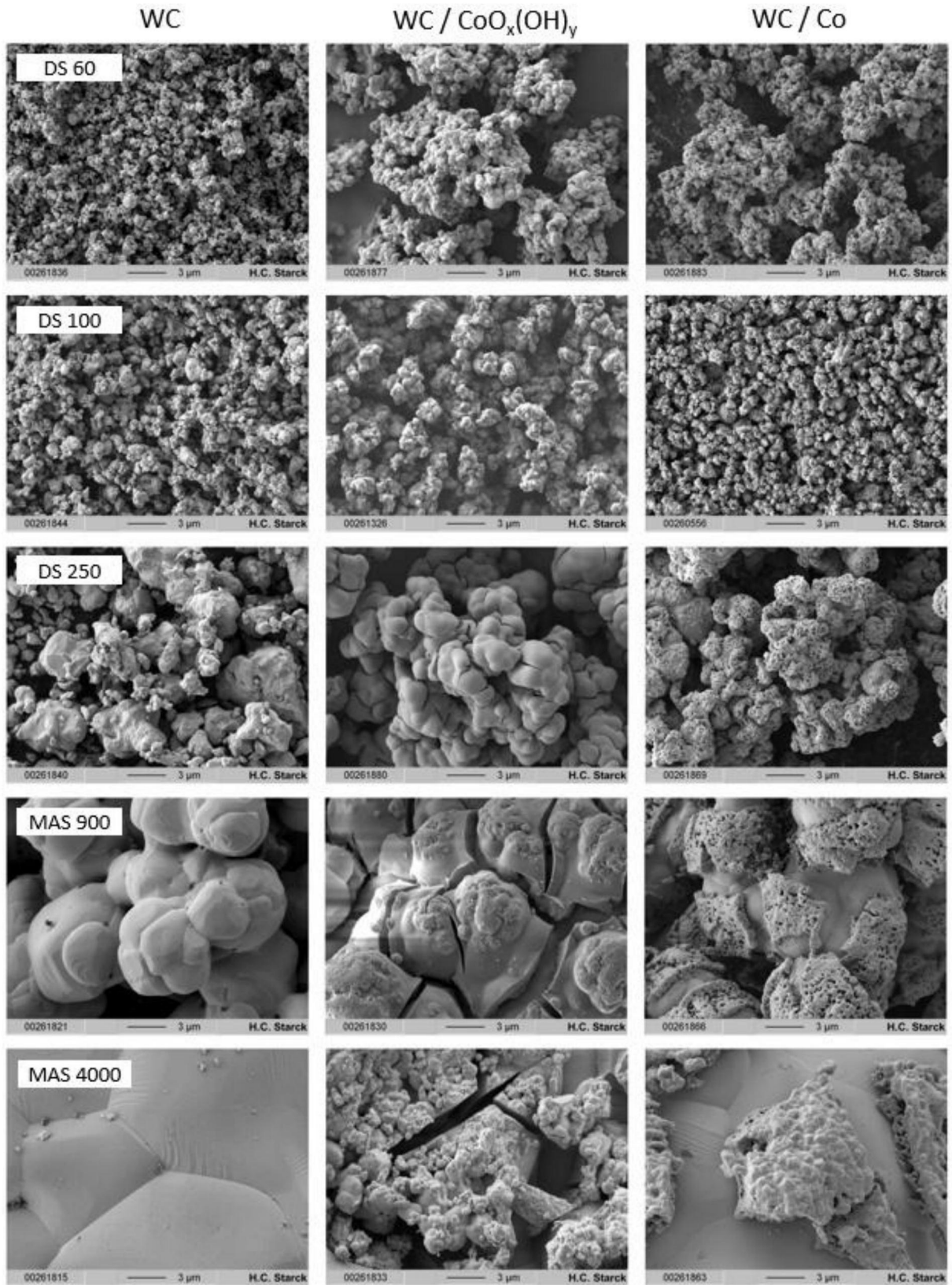


图3

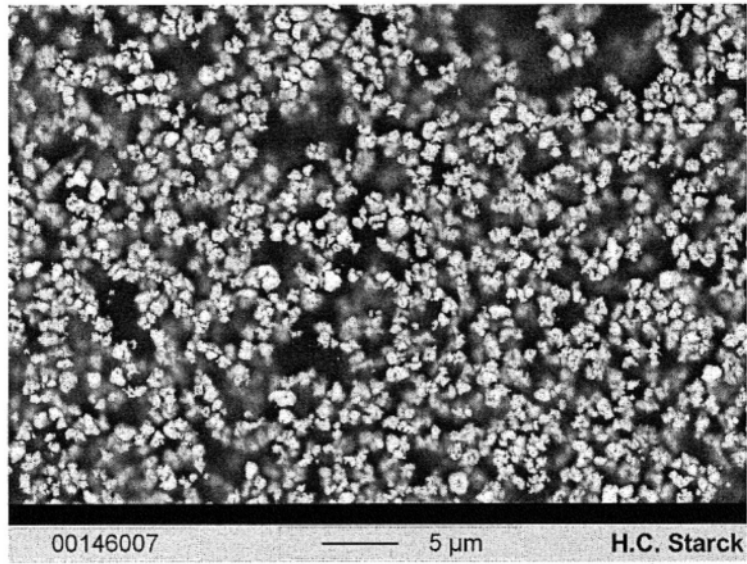


图4