

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C22C 26/00

B24D 3/06

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199915.2

[45]授权公告日 2001年10月3日

[11]授权公告号 CN 1072269C

[22]申请日 1996.11.18

[21]申请号 96199915.2

[30]优先权

[32]1995.12.8 [33]BE [31]9501014

[86]国际申请 PCT/EP96/05125 1996.11.18

[87]国际公布 WO97/21844 英 1997.6.19

[85]进入国家阶段日期 1998.8.7

[73]专利权人 联合矿业有限公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72]发明人 R·斯坦达尔特 I·杜波伊斯

[56]参考文献

US 4231762 1980.11.4 \_

审查员 王怀东

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨九昌

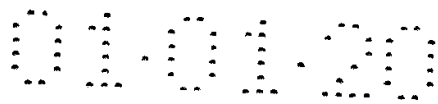
权利要求书1页 说明书11页 附图页数1页

[54]发明名称 预制合金粉末及其在金刚石车刀制造中的应用

[57]摘要

该粉末的平均粒度小于8 $\mu$ m,氢还原的质量损失小于3%,其中含有10~80%Fe、高达40%Co、高达60%Ni和高达15%M,M是存在的,至少是部分存在的氧化态,它代表Mn、Cr、V、Al、Mo和Ti等元素中的一种或多种,其余为无法避免的杂质。这种粉末可在650~1000℃下烧结成硬度很高的基块。

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



## 权 利 要 求 书

1. 含铁作为粘合剂的预制合金粉末在热烧结法制造金刚石车刀中的应用, 其特征在于, 该粉末按费歇尔微粒测量仪 (Fisher Sub Sieve Sizer) 测定的平均颗粒度小于  $8\mu\text{m}$ , 按 ISO 4491-2 : 1989 标准测定的氢还原质量损失小于 3%, 该粉末中含 (以重量%计) 10~80% 铁、最高达 40% 钴、最高达 60% 镍和最高达 15% M, 其中 M 是至少部分以氧化态存在, 并代表 Mn、Cr、V、Al、Mo 和 Ti 等元素中的一种或多种, 粉末中的其它组分为无法避免的杂质。
2. 权利要求 1 的应用, 其特征在于, 该粉末的平均颗粒度小于  $5\mu\text{m}$ 。
3. 权利要求 1 的应用, 其特征在于, 该粉末至少含 30% Fe。
4. 权利要求 1 的应用, 其特征在于, 该粉末至少含 50% Fe。
5. 权利要求 1 的应用, 其特征在于, 该粉末含最高达 30% Co。
6. 权利要求 1 的应用, 其特征在于, 该粉末含 10~30% Ni。
7. 权利要求 1-6 中任一权利要求的应用, 其特征在于, 该粉末含最高达 10% M。
8. 权利要求 1-6 中任一权利要求的应用, 其特征在于, 该粉末含最高达 5% M。
9. 权利要求 1-6 中任一权利要求的应用, 其特征在于, 所述质量损失小于 2%。
10. 权利要求 1-6 中任一权利要求的应用, 其特征在于, 该粉末是在还原气氛中加热其各种成分的一种混合氢氧化物或混合草酸盐来制备。
11. 权利要求 10 的应用, 其特征在于, 往该粉末中加入了 0.05% ~ 3% 的有机化合物形式的碳。
12. 权利要求 1-6 中任一权利要求的应用, 其特征在于, 该烧结过程在  $650\sim 1000^{\circ}\text{C}$  下进行。
13. 含铁的预制合金粉末, 该粉末的应用构成了权利要求 1-12 的主题。



## 说 明 书

### 预制合金粉末及其在金刚石车刀制造中的应用

5 本发明涉及一种含有铁粘合剂的预制合金粉末在热烧结法制造金刚石车刀中的应用。

在加压或不加压热烧结金刚石和粘合剂的紧密混合物，制造金刚石车刀的过程中使用了粘合剂，也就是说，该物质在烧结操作结束时形成车刀的基块，上述粘合剂既可使用细的钴粉（1~6 $\mu\text{m}$ ），也可使用诸如细的钴、镍和铁粉混合物等细粉混合物，或粗的预制合金粉末（小  
10 于44 $\mu\text{m}$ ），如雾化法制得的钢粉。

从技术观点看，使用细钴粉的结果非常好；唯一的缺点是该粉末的价格很高。

若使用细粉混合物，所得到的基块的硬度较低，因此，其耐磨性也较低。

15 使用粗预制合金粉时需要大约1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结温度，在这个温度下，金刚石会发生明显的降解，即所谓的石墨化作用。

本发明的目的是提供一种含铁的预制合金粉末，该粉末在热烧结法制造金刚石车刀过程中用作粘合剂可避免上述缺点。

因此，本发明所用的粉末用费歇尔微粒测量仪测定，其平均粒度  
20 小于8 $\mu\text{m}$ ，按ISO 4491-2:1989标准测定，氢还原的质量损失小于3%；这种粉末含（以重量%计）10~80%铁，最高达40%钴，最高达60%镍和最高达15%M，M是以氧化态存在的，至少是部分以氧化态存在的，它代表Mn、Cr、V、Al、Mo和Ti等元素中的一种或多种，粉末中的其它组分是无法避免的杂质。

25 事实上，我们已发现，最多只含有40%钴的这种粉末可在中等温度（650~1000 $^{\circ}\text{C}$ ）下烧结，制成高硬度的基块，而且，通过改变粉末中的组成，该硬度很容易满足金刚石车刀用户的特殊要求。为了使该粉末能在中温下烧结，粉末的粒度需小于8 $\mu\text{m}$ ；如果小于5 $\mu\text{m}$ 就更有利。

30 氢还原的质量损失必须小于3%；否则，生产就会有风险，当与金刚石混合的粉末在还原气氛中烧结时会放出大量的气体，致使烧结产品中出现大量孔隙和/或使金刚石的石墨化作用太强烈；上述质量损失最好小于2%。

上述 Fe、Co、Ni 和 M 的含量是必要的，这是为了使基块具有合适的硬度，同时也是为了这一硬度能被金刚石车刀用户接受，满足其要求。优选的铁含量为至少 30%、Co 含量最高为 30%、Ni 含量为 10~30% 和 M 含量最高为 10%；这些含量可导致很高的硬度。最优选的 Fe 含量为至少 50%，M 的最优选含量为等于 5% 或少于 5%。

本发明还涉及上述含铁的预制合金粉末，该粉末的特征在于，它的平均粒度按费歇尔微粒测量仪测定为小于  $8\mu\text{m}$ ，氢还原的质量损失，按 ISO 4491-2:1989 标准测定小于 3%；该粉末中含（以重量%计）10~80% 铁、最高达 40% 钴、最高达 60% 镍和最高达 15% M，M 是以氧化态存在的，至少是部分以氧化态存在的，M 是代表 Mn、Cr、V、Al、Mo 和 Ti 等元素中的一种或多种，粉末中的其它组分为无法避免的杂质。

本发明的粉末可在一种还原气氛中加热该合金组成成分的氢氧化物、氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐（氢氧化物和碳酸盐的混合物）或混合有机盐来制造，然后研细该产品，以便得到一种粉末状产品，它的氢还原损失小于 3%（“合金组成成分”在此是表示合金组合物中除氧之外的所有元素：因此，例如 Fe、Ni、Co 和 Mn 就应看作是 Fe-Ni-Co-Mn-O 合金的组成成分）。

合金成分的氢氧化物、碳酸盐、碱式碳酸盐和有机盐的制法，包括往碱、碳酸盐、碱和碳酸盐、和羧酸的水溶液中分别加入合金成分的水溶液，将从水相中得到的沉淀物分离出来，然后再对该沉淀物进行干燥。

合金成分溶液可以是一种氯化物溶液、硫酸盐溶液、硝酸盐溶液或这些盐类的混合溶液。

为了减少石墨化的风险，尽管在烧结时所使用的中温下这种风险比较低，最好是往预制合金粉末中加入少量有机化合物形式的碳，例如加入 0.05~3%。

### 实例 1

本实例是关于本发明粉末的制备过程，其方法是将混合草酸盐沉淀下来，然后使该草酸盐分解。

在室温和搅拌下，往 13.64 升含  $65\text{ g/l } \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的草酸水溶液中加入 2.47 升含  $39\text{ g/l } \text{Co}$ 、 $25\text{ g/l } \text{Ni}$ 、 $85\text{ g/l } \text{Fe}$  和  $11\text{ g/l } \text{Mn}$

的氯化物溶液。这样，94%的Co、85%的Ni、81%的Fe和48%的Mn便以混合草酸形式沉淀下来。通过过滤将该沉淀物分离出来，在水中洗涤，然后在100℃下干燥。干沉淀物含9.2%Co、5.3%Ni、17.2%Fe和1.3%Mn。

5 该沉淀物在520℃下，在氢气流中加热6小时。这样，便得到一种粉末状金属产品。这种产品在研钵中研磨后就得到预制合金粉末，其氢还原的质量损失为2%，其中含27.1%Co、15.7%Ni、50.8%Fe和3.9%Mn，按费歇尔微粒测量仪测定，粉末的颗粒平均直径为2.1μm。通过X射线衍射法对该粉末所进行的试验表明，实际上所有的Mn都是  
10 氧化状态的。

### 实例 2

本实例是关于本发明粉末的制备过程，其方法是使混合的氢氧化物沉淀下来，然后对该氢氧化物进行还原。

在80℃和搅拌下往36.7升含45g/l NaOH的荷性苏打水溶液中加入9.4升含24.4g/l Co、13.5g/l Ni、58.6g/l Fe和2.3g/l Mn  
15 的氯化物溶液。实际上，所有这些元素都是以混合氢氧化物的形式沉淀下来。对该沉淀物进行过滤分离、水洗，在45g/l NaOH溶液中，在80℃下进行再制浆，然后再一次过滤分离、水洗并在100℃下进行干燥。干燥的沉淀物含14.8%Co、8.2%Ni、35.6%Fe和1.4%Mn。

20 沉淀物在510℃下，在氢气中加热7.5小时。在研钵中研磨后，得到的粉末状金属产品便成为一种预制合金粉末，氢还原的质量损失为1.65%，其中含24.2%Co、13.4%Ni、58%Fe和2.3%Mn，平均颗粒直径为2.1μm。经X射线衍射试验表明，实际上所有的Mn都处于氧化状态。

### 实例 3

25 本实例是有关一系列对比试验，对本发明两种粉末，以下将称作粉末A和粉末B的可烧性性和细钴粉末(粉末C)和雾化法钴粉末(粉末D)的可烧性性进行比较。

粉末A是按实例1方法制得，粉末B是按实例2方法制得。粉末  
30 C是可买到的草酸法钴粉(1.5μm)。粉末D是由平均颗粒直径为9.7μm的颗粒组成。

供试验用的每种粉末直径 4mm、长 4mm 的圆柱形试片系由冷压法制成。这些圆柱体以每分钟 5℃ 的升温速率加热并测定其长度的变化与温度的关系。圆柱体长度变化 (%) 的变量与温度的关系示于附图。

5 加热前后圆柱体的密度 (以  $\text{g/cm}^3$  表示) 以及不同密度之间的比例如下表所示:

粉末	加热前的密度 (1)	加热后的密度 (2)	(1):(2)
A	4.369	7.893	0.55
B	4.091	7.208	0.57
C	5.459	8.591	0.64
D	6.974	7.972	0.87

这些结果表明, 本发明粉末 (A 和 B) 的可烧结性优于细的钴粉 (C) 而且远优于粗粉 D。

#### 实例 4

10 在本实例中, 对由钴粉、镍粉、铁粉制成的烧结块, 钴、铁、镍和锰粉的各种混合物制成的烧结块以及本发明不同粉末制成的烧结块的机械性能作了比较。

所使用的粉末如下:

15 - Union Miniere 公司的超细钴粉, 平均直径为 (费歇尔法测定)  $1.50\mu\text{m}$ , 氢还原的质量损失 (LMRH) 为 0.55 %;

- 超细羰基镍粉, 费歇尔法平均直径为  $2.06\mu\text{m}$ , LMRH 质量损失为 0.35 %;

- 超细羰基铁粉, 费歇尔法平均直径为  $4.00\mu\text{m}$ , LMRH 质量损失为 0.23 %;

20 - 费歇尔法平均直径  $2.80\mu\text{m}$  和 LMRH 0.23 % 的电解锰粉;

- 上述粉末制成的粉末混合物, 混合物中钴、镍、铁和锰的含量示于下表 I;

25 - 本发明的粉末, 该粉末的组成如表 II 所示, 当这些粉末是通过草酸法生产时, 其组成如表 III 所示, 当这些粉末是通过氢氧化物法生产时, 该粉末的费歇尔平均直径为  $1.8 - 2.2\mu\text{m}$ ; 其 LMRH 小于 2.5 %。

这些粉末在一只石墨模中, 在 35MPa 的压力下, 在 650、700、750、800、850 或 900℃ 下加压烧结 3 分钟。对所有烧结块的密度和

维克斯硬度进行了测定。对许多烧结块也按 DIN/ISO 3325 标准进行了横向挠曲试验：将  $45 \times 10 \times 6\text{mm}$  的烧结棒直接放在相隔 25mm 的两个支座上，在间隔中间用力猛压负荷，直至该试样断裂为止。结果如表 I、II 和 III 所示，第一表指的是元素粉末（Co、Ni、Fe）和粉末混合物，第二表指的是本发明的超细草酸盐粉末，第三个表指的是本发明的超细氢氧化物粉末。

10

15

20

25

30

表 I  
元素粉末和粉末混合物制成的烧结块性质

试验号	组分 (%) *				烧结温度 ℃	烧结块性质			
	Co	Ni	Fe	Mn		密度 g/cm <sup>3</sup>	维克斯硬度 (HV 10)	弯曲试验	
								断裂负荷 N/mm <sup>2</sup>	偏转度 mm
1	100	0	0	0	750	8.503	237	1335	0.98
2	0	100	0	0	750	8.098	103	805	3.12
3	0	0	100	0	750	7.201	108	740	2.05
4	50	0	50	0	750	7.338	163	795	0.73
5	45	40	15	0	750	7.580	110	710	1.30
6	40	20	40	0	750	7.438	147	870	1.05
7	40	20	40	0	750	7.589	170	960	1.17
8	40	10	20	0	750	7.558	169	065	1.22
9	40	10	50	0	750	7.305	169	700	0.58
10	40	10	50	0	750	7.629	173	1080	1.16
11	40	10	50	0	850	7.724	231	770	0.56
12	35	30	35	0	750	7.349	117	775	1.04
13	30	10	60	0	750	7.337	158	1130	1.58
14	30	10	60	0	750	7.483	166	1245	1.79
15	30	10	60	0	850	7.557	183	1510	2.25
16	30	0	70	0	750	7.297	130	910	1.40
17	25	40	35	0	750	7.307	104	765	1.25
18	25	20	55	0	750	7.340	155	1125	0.90
19	25	20	55	0	750	7.434	165	1045	1.26
20	25	20	55	0	850	7.375	166	1275	1.53
21	25	10	65	0	750	7.462	155	1120	1.60
22	20	25	55	0	750	7.290	147	1035	1.35
23	20	25	55	0	750	7.297	153	1080	1.36
24	20	25	55	0	850	7.251	155	955	1.03



表 I(续)

元素粉末和粉末混合物制成的烧结块性质

试验号	组分 (%) *				烧结温度 ℃	烧结块性质			
	Co	Ni	Fe	Mn		密度 g/cm <sup>3</sup>	维克斯硬度 (HV 10)	弯曲试验	
								断裂负荷 N/mm <sup>2</sup>	偏转度 mm
25	20	10	70	0	750	7.363	148	1050	1.54
26	20	0	80	0	750	7.147	114	885	1.60
27	15	30	35	0	750	7.355	140	1080	1.43
28	15	15	70	0	750	7.352	141	1010	1.33
29	10	50	40	0	750	7.053	92	750	1.32
30	10	0	90	0	750	7.250	112	865	2.12
31	0	50	45	5	750	7.110	129	850	1.11
32	0	50	45	5	750	7.190	133	870	1.00
33	0	50	45	5	850	7.501	151	1115	2.15
34	0	50	50	0	750	7.170	99	740	1.40
35	0	40	60	0	750	7.094	101	760	1.30
36	0	35	60	5	750	7.112	143	865	1.03
37	0	35	60	5	750	7.181	161	1245	1.00
38	0	35	60	5	850	7.513	160	1190	1.80
39	0	20	80	0	750	7.313	116	930	1.80
40	0	10	90	0	750	7.166	105	805	2.08

\* 元素 Co、Ni、Fe 和 Mn 的总量为 100 %

表 II

由本发明草酸法粉末制得的烧结块性质

试验号	组分 (%) *				烧结温度 ℃	烧结块性质			
	Co	Ni	Fe	Mn		密度 g/cm <sup>3</sup>	维克斯硬度 (HV 10)	弯曲试验	
								断裂负荷 N/mm <sup>2</sup>	偏转度 mm
41	37.7	0	57.3	5	750	7.589	415		
42	37.7	0	57.3	5	800	7.567	405	1212	0.48
43	37.7	0	57.3	5	850	7.676	390		
44	33.4	0	59	7.6	750	7.676	435		
45	33.4	0	59	7.6	800	7.541	400	1041	0.43
46	33.4	0	59	7.6	850	7.634	385		
47	33.3	9.5	57.2	0	750	8.076	425		
48	33.3	9.5	57.2	0	800	8.006	395	1893	0.70
49	33.3	9.5	57.2	0	850	8.034	400		
50	33.1	29.5	32.4	5	750	8.090	330		
51	33.1	29.5	32.4	5	850	8.115	295		
52	29.3	0	60	10.7	750	7.318	485		
53	29.3	0	60	10.7	800	7.316	440	896	0.40
54	29.3	0	60	10.7	850	7.435	395		
55	28.4	13.6	50.4	7.6	750	7.719	478		
56	28.4	13.6	50.4	7.6	850	7.768	439		
57	28.4	10.9	60.7	0	750	7.844	430	1320	0.69
58	28.4	10.9	60.7	0	750	7.778	445		
59	28.4	10.9	60.7	0	850	7.946	392	1615	0.83
60	28.4	10.9	60.7	0	850	7.919	421		
61	27.8	16.1	52.1	4	750	7.839	470		
62	27.8	16.1	52.1	4	800	7.779	495	1928	0.85
63	27.8	16.1	52.1	4	850	7.831	345		
64	27.1	12.6	54.3	6	750	7.632	550		

表 II(续)

由本发明草酸法粉末制得的烧结块性质

试验号	组分 (%) *				烧结温度 ℃	烧结块性质			
	Co	Ni	Fe	Mn		密度 g/cm <sup>3</sup>	维克斯硬度 (HV 10)	弯曲试验	
								断裂负荷 N/mm <sup>2</sup>	偏转度 mm
65	27.1	12.6	54.3	6	800	7.568	470	1117	0.50
66	27.1	12.6	54.3	6	850	7.638	440		
67	22.5	13.7	57.1	6.7	750	7.636	430		
68	22.5	13.7	57.1	6.7	850	7.662	473		
69	18	24.2	52.4	5.4	750	7.883	238		
70	18	24.2	52.4	5.4	850	7.805	271		
71	0	56.5	41	2.5	750	8.367	307		
72	0	56.5	41	2.5	850	8.655	299		
73	0	53.3	41.1	5.6	750	8.470	347		
74	0	53.3	41.1	5.6	850	8.235	309		
75	0	34.1	60.4	5.5	750	7.824	238		
76	0	34.1	60.4	5.5	850	7.879	235		
77	0	33.3	60.1	6.6	750	7.806	270		
78	0	33.3	60.1	6.6	800	7.624	260	990	0.55
79	0	33.3	60.1	6.6	850	7.758	240		

5 \* 元素 Co、Ni、Fe 和 Mn 的总量为 100 %

表 III

由本发明氢氧化物法粉末制得的烧结块性质

试验号	组分 (%) *				烧结温度 ℃	烧结块性质	
	Co	Ni	Fe	Mn		密度 g/cm <sup>3</sup>	维克斯硬度 (HV 10)
80	24.7	13.7	59.3	2.3	650	7.848	401
					700	7.853	439
					750	7.704	401
					800	7.719	381
					850	7.736	368
					900	7.708	367
81	25.8	13.4	58.5	2.3	750	7.763	412
82	35.3	10.4	54.2	0.1	650	7.952	462
					700	7.969	421
					750	7.393	420
					800	7.904	420
					850	7.964	400
					900	7.904	386
83	32.9	11.5	55.0	0.6	650	8.034	473
					700	7.871	425
					750	8.170	420
					800	7.931	425
					850	8.013	417
					900	7.906	414

5 \* 元素 Co、Ni、Fe 和 Mn 的总量为 100 %

这些结果表明，烧结后本发明预制合金粉末的机械性质优于元素粉末混合物的机械性质。对可比组成而言（参见，例如，No. 14 试验与 No. 57 试验对比），本发明粉末所得硬度比粉末混合物所得硬度高 2 ~ 3 倍。就断裂负荷而言，在 25 ~ 35 % Co、5 ~ 20 % Ni 和 45 ~ 55 % Fe 范围内，预制合金的测定值高于混合粉末的；若上述元素含量超出这个范围，其断裂负荷是类似的。

#### 实例 5

本实例是有关本发明粉末在制造金刚石车刀中的应用。

按实例 1 方法制得的粉末与 1 % 合成金刚石混合。将该混合物在真空 800 °C 和 35MPa 下进行加压烧结。

烧结材料的显微镜试验表明，氧化锰被精细地分散在金属基材中，金刚石仍然完整无损，并且牢固地包埋在金属基材中。

# 说明书附图

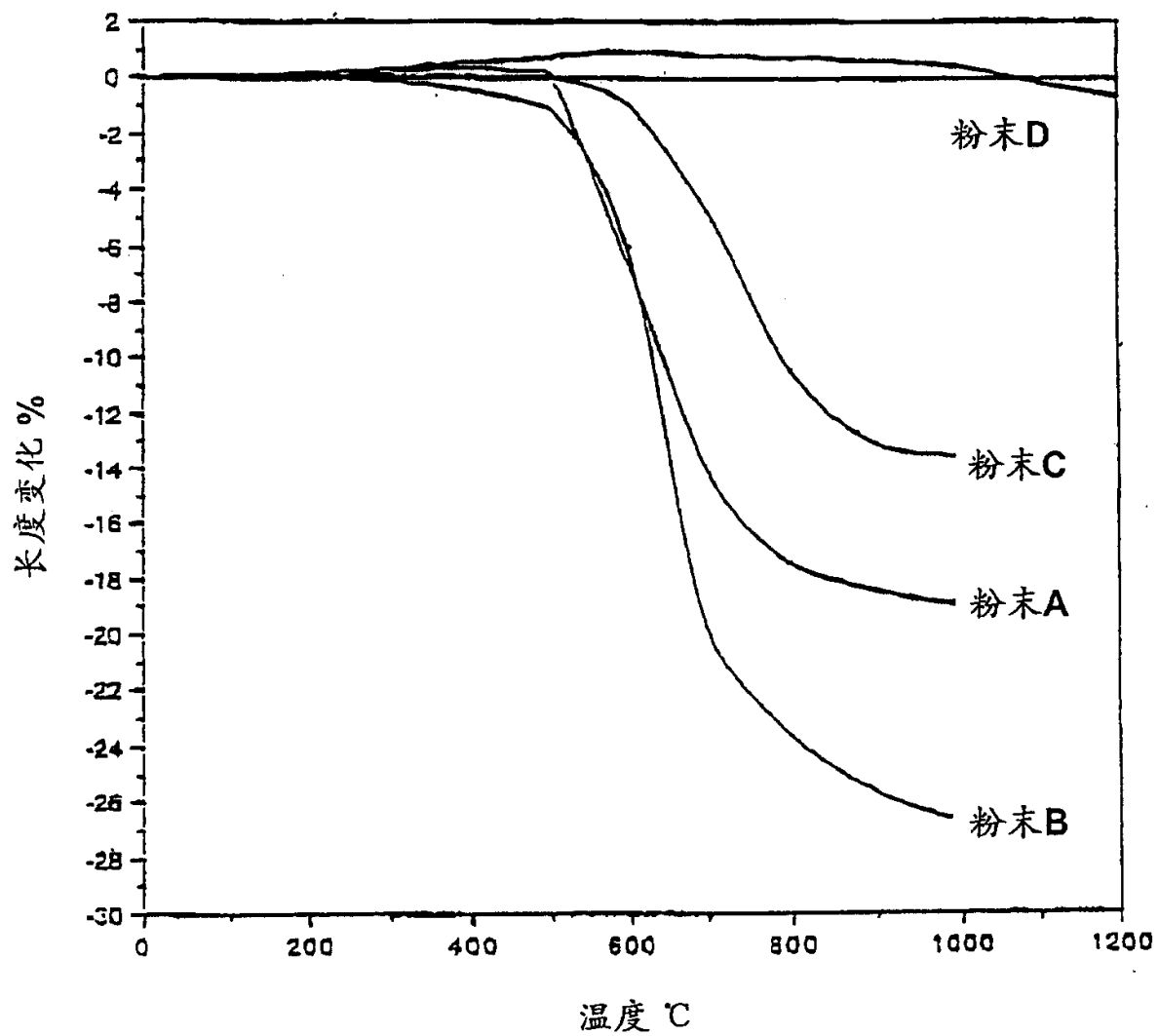


图 1