

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780034911.4

[51] Int. Cl.

C22C 29/02 (2006.01)

C23C 4/06 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 26 日

[11] 公开号 CN 101517109A

[22] 申请日 2007.9.21

[21] 申请号 200780034911.4

[30] 优先权

[32] 2006.9.22 [33] DE [31] 102006045481.2

[86] 国际申请 PCT/EP2007/060058 2007.9.21

[87] 国际公布 WO2008/034902 德 2008.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2009.3.20

[71] 申请人 H. C. 施塔克有限公司

地址 德国高斯拉

[72] 发明人 J·菲希尔 A·艾林

F·施鲁姆夫 S·齐默尔曼

P·希奈尔 R·肖尔

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 顾 敏

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

金属粉末

[57] 摘要

本发明涉及用于生产涂料的新颖的金属粉末。

1. 一种金属陶瓷粉末，其包含：
75-90 重量%的至少一种硬质材料粉末，和
10-25 重量%的一种或多种基质金属粉末，
以及不超过 3 重量%的改性剂，
其中，一种或多种基质金属粉末包含：
0-38 重量%的钴，
0-38 重量%的镍，
0-20 重量%的铝，
0-90 重量%的铁，和
10-35 重量%的铬，
并且，
铁和铬的含量总和为 10-95 重量%，
钴、镍和铁的含量总和为 65-95 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的金属陶瓷粉末，其包含：
75-90 重量%的至少一种硬质材料粉末，和
10-25 重量%的一种或多种基质金属粉末，
以及不超过 3 重量%的改性剂，
其特征在于，一种或多种基质金属粉末包含：
0-38 重量%的钴，
0-38 重量%的镍，
0-20 重量%的铝，
0-75 重量%的铁，和
20-35 重量%的铬，
并且，
铁和铬的含量总和为 25-95 重量%，
钴、镍和铁的含量总和为 65-75 重量%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的金属陶瓷粉末，其特征在于，所述基质金属粉末包含 0-75 重量%的铁。

4. 如权利要求 1-3 中一项或多项所述的金属陶瓷粉末，其特征在于，钴、镍

和铁的含量总和为 65-75 重量%。

5. 如权利要求 1-4 中一项或多项所述的金属陶瓷粉末, 其特征在于, 一种或多种基质粉末中镍和钴的重量比至少为 2: 3。

6. 如权利要求 1-5 中一项或多项所述的金属陶瓷粉末, 其特征在于, 一种或多种基质粉末是不含钴的。

7. 如权利要求 1-6 中一项或多项所述的金属陶瓷粉末, 其特征在于, 一种或多种基质粉末是不含钴且不含镍的。

8. 如权利要求 1-7 中一项或多项所述的金属陶瓷粉末, 其特征在于, 一种或多种基质粉末中铁的含量至少为 30 重量%。

9. 如权利要求 1-8 中一项或多项所述的金属陶瓷粉末, 其特征在于, 一种或多种基质粉末中铁和铬的含量总和至少为 60 重量%。

10. 如权利要求 1-9 中一项或多项所述的金属陶瓷粉末, 其特征在于, 铬和铝的含量总和与铁、镍和铬的含量总和之比以重量份数表示为 1: 2.2 至 1: 3.7。

11. 如权利要求 1-10 中一项或多项所述的金属陶瓷粉末, 其特征在于, 基质粉末的组成为: 20-26 重量%的铬、64-72 重量%的铁、以及 5-16 重量%的铝。

12. 如权利要求 1-11 中一项或多项所述的金属陶瓷粉末, 其特征在于, 硬质材料粉末是选自 WC、Cr₃C₂、VC、TiC、B₄C、TiCN、SiC、TaC、NbC、Mo₂C 以及其它它们的混合物的粉末。

13. 如权利要求 1-12 中一项或多项所述的金属陶瓷粉末, 其特征在于, 改性剂选自 Mo、Nb、Si、W、Ta、V 以及它们的混合物。

14. 如权利要求 1-13 中任一项所述的粉末通过热喷涂工艺方式用于表面涂覆的应用。

15. 具有如权利要求 1-13 中一项或多项所述的组成的金属陶瓷。

16. 具有包含如权利要求 15 所述的金属陶瓷的涂层的成形制品。

17. 一种生产如权利要求 15 所述的金属陶瓷或者如权利要求 16 所述的制品的方法, 其包括以下步骤:

提供如权利要求 1-11 中一项或多项所述的粉末, 其形式或制备方法适合于热喷涂;

使用所述粉末进行热喷涂工艺;

获得金属陶瓷或制品。

18. 一种生产如权利要求 15 所述的金属陶瓷或者如权利要求 16 所述的制品的

方法，其包括以下步骤：

提供如权利要求 1-11 中一项或多项所述的粉末；

在压力下使粉末成形，形成生坯体；

加热生坯体，形成金属陶瓷或制品。

金属粉末

发明领域

本发明涉及通过热喷涂工艺例如等离子体喷涂或高速火焰喷涂(HVOF)、火焰喷涂、电弧喷涂、激光喷涂或应用焊接例如 PTA 工艺用于金属基材表面涂覆的新颖的粉末混合物，特别是金属陶瓷粉末。

发明背景

这些粉末包含至少一种细碎的硬质材料粉末例如 WC、Cr₃C₂、TiC、B₄C、TiCN、Mo₂C 等，以及一种细碎的金属或合金基质粉末。硬质材料粉末和基质粉末通常在有机粘结剂溶液存在下剧烈混合，合适情况下进行共碾磨、雾化、干燥、过筛，并且随后在含氢气氛中加热，以除去有机粘结剂并且产生烧结粘结，从而形成粒度为 10-100 微米的较大附聚体。

DE-B2-1446207 揭示了包含金属碳化物作为硬质材料并且包含 10-45%铝和镍作为金属的火焰喷涂粉末。

在工业上已经确立具体使用含钴和含镍的粉末作为基质金属粉末。

发明概述

本发明的第一目的是进一步减少钴的使用，因为钴用途广泛，已经成为需求大于供应的原料。

本发明进一步的目的是提供与通常的 Co-Cr 基质合金相比具有可比或提高的耐磨性和抗气穴性的低钴金属陶瓷涂料。

本发明的另一个目的是提高金属陶瓷涂料的耐腐蚀性，具体说是降低基质金属从涂料的溶解性。

本发明提供的金属陶瓷粉末包含 75-90 重量%的至少一种硬质材料粉末和 10-25 重量%的一种或多种基质金属粉末，还包含不超过 3 重量%的改性剂，其中，一种或多种基质金属粉末包含 0-38 重量%的钴、0-38 重量%的镍、0-20 重量%的铝、0-90 重量%的铁和 10-35 重量%的铬，而且，铁和铬的含量总和为 10-95 重量%，钴、镍和铁的含量总和为 65-95 重量%。

优选的金属陶瓷粉末是具有以下性质的粉末，其包含 75-90 重量%的至少一种硬质材料粉末和 10-25 重量%的一种或多种基质金属粉末，以及不超过 3 重量%的改性剂，其中，一种或多种基质金属粉末包含不超过 38 重量%的钴、不超过 38 重量%的镍、不超过 20 重量%的铝、不超过 90 重量%优选不超过 75 重量%的铁以及 20-35 重量%的铬，并且铁和铬的含量总和为 25-95 重量%，钴、镍和铁的含量总和为 65-95 重量%、优选为 65-75 重量%。

特别优选的金属陶瓷粉末是如权利要求 1 中所述的粉末，其包含 75-90 重量%的至少一种硬质材料粉末和 10-25 重量%的一种或多种基质金属粉末，以及不超过 3 重量%的改性剂，其中，一种或多种基质金属粉末包含 0-38 重量%的钴、0-38 重量%的镍、0-20 重量%的铝、0-75 重量%的铁和 20-35 重量%的铬，并且铁和铬的含量总和为 25-95 重量%，钴、镍和铁的含量总和为 65-75 重量%。

本发明进一步的实施方式提供的金属陶瓷粉末包含 75-90 重量%的至少一种硬质材料粉末和 10-25 重量%的一种或多种基质金属粉末，以及不超过 3 重量%的改性剂，其中，一种或多种基质金属粉末包含 0-38 重量%的钴、0-38 重量%的镍、0-20 重量%的铝、30-90 重量%优选 30-75 重量%的铁和 10-35 重量%的铬，并且铁和铬的含量总和为 10-95 重量%、优选为 60-95 重量%，钴、镍和铁的含量总和为 65-95 重量%。

根据本发明的优选金属陶瓷粉末，基质金属镍和钴的重量比至少为 2: 3，较优选为 1: 1，特别优选为 3: 2。

根据本发明的特别优选的金属陶瓷粉末是不含钴的。进一步优选的金属陶瓷粉末是不含钴且不含镍的。

根据本发明的更优选的金属陶瓷粉末，具体是低钴或不含钴的金属陶瓷粉末，其基质金属中铁的含量至少为 30 重量%，一种或多种基质粉末中铁和铬的含量总和至少为 60 重量%。在这些金属陶瓷粉末中，一种或多种基质金属粉末包含 0-10 重量%的钴、0-38 重量%的镍、0-20 重量%的铝、30-90 重量%优选 30-75 重量%的铁、以及 10-35 重量%的铬。

在本发明的金属陶瓷粉末中，具体说是本发明不含钴的金属陶瓷粉末中，铬和铝含量总和与铁、镍和铬含量总和的重量份数之比优选为 1: 2.2 至 1: 3.7、特别优选为 1: 2.7 至 1: 3.6。

优选的组合物可以包含 20-26 重量%的铬、64-72 重量%的铁和 5-16 重量%的铝。

可能的硬质材料粉末是通常的金属陶瓷涂料的硬质材料成分，例如 WC、 Cr_3C_2 、VC、TiC、 B_4C 、TiCN、SiC、TaC、NbC、 Mo_2C 及其混合物。优选 WC 和 Cr_3C_2 ，特别优选是 WC。

可以本身已知的方式通过金属或合金或部分合金熔体(part alloy melts)的雾化来生产基质粉末。使用尚未预合金化的部分合金粉末或金属粉末时，在金属陶瓷粉末使用过程期间(例如喷涂应用过程期间)进行合金化。

通过合适盐与过量草酸反应，如 DE 198 22 663 A1 或 US 6554885B1 中所述进行干燥和热处理，由化学沉淀法获得优选的钴、镍和/或铁部分合金基质粉末，铬作为金属粉末混入。

可能的改性剂具体是钢基材(品质)提升元素例如 Mo、Nb、Si、W、Ta 和/或 V。

除了可容许的杂质之外，基质金属或基质合金粉末优选不含其他成分。

本发明还提供了具有上述组成的金属陶瓷以及用这种金属陶瓷涂覆的成形制品。

要生产这些金属陶瓷粉末，在有机粘结剂的水溶液中，以本身已知的方式，使合适的具有不同平均粒度的一种或多种硬质材料粉末、一种或多种基质粉末、以及改性剂形成浆液，不过所述平均粒度在各情况下应当都指直径小于 10 微米，并且在球磨机、磨碎机或搅拌容器中通过混合碾磨方式进行均质化，在喷雾干燥器中雾化悬浮液，从喷雾液滴中蒸发水分。通过分级工艺(过筛、筛分)的方式将得到的粉末附聚体转化成具有所需粒度的粉末，通过在高达约 1300°C 、具体为 $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$ 的温度下烧结，将附聚体的有机粘结剂释放到含氢气氛中。通过物理处理(破碎、碾磨、过筛、筛分)将得到的烧结饼块转化回到具有所需粒度范围的粉末。

根据本发明的金属陶瓷可以通过对所述金属陶瓷粉末进行压制和烧结或者通过热喷涂获得，热喷涂工艺例如高速火焰喷涂、冷气体喷涂、等离子体喷涂或类似工艺。因此本发明还提供了用于生产具有上述组成的金属陶瓷或制品的方法，所述方法包括以下步骤：

提供如权利要求 1-11 中一项或多项所述的粉末，所述粉末的形式或制备方法适合于热喷涂；

使用所述粉末进行热喷涂过程；

获得金属陶瓷或制品。

因此本发明还提供了用于生产具有上述组成的金属陶瓷或制品的方法，所述方法包括以下步骤：

提供如权利要求 1-11 中一项或多项所述的粉末；

在压力下使粉末成形，形成生坯体；

加热生坯体，形成金属陶瓷或制品。

实施例 1-7

在各情况中都使用具有以下性质的碳化钨粉末，其粒度由 FSSS 确定为 0.9 微米，碳含量为 6.1 重量%，游离碳含量为 0.05 重量%。

使用类似于 DE 198 22 663 A1 实施例 2 的方法通过化学沉淀法生产具有所示组成的实施例 1-5 的基质粉末 1(表 1)。粒度由 FSSS 确定为 1.4-2.2 微米，比表面积由 BET 方法确定为 1.8-2.6 平方米/克。实施例 1-3 的基质粉末 2 是电解法制备的粉末，其粒度 D50 为 3.1 微米(激光散射)。

实施例 6 和 7 的基质金属粉末通过对 Fe、Cr 和 Al 的合金熔体进行雾化获得。粒度 D90 分别为 10.8 和 10.2 微米(激光散射)。

将由 WC 和表 1 中所示组成的基质合金构成的约 50 千克金属陶瓷粉末引入包含约 1%聚乙烯醇(PVA, Shin-Etsu, GP05)作为粘结剂和约 0.5% Nalco(DN 公司(Deutsche Nalco GmbH))作为润湿剂的 10 升水初始物料中，用球磨机进行均质化，在商用喷雾干燥器中将经过均质化的悬浮液雾化，从喷雾液滴中蒸发水分。对以这种方式获得的附聚的粉末进行热处理，从而使粘结转化成烧结粘结。通过破碎、碾磨、过筛和筛分，将以这种方式获得的烧结饼块转化成所需粒度范围的粉末。碳含量、由激光散射确定的平均粒度、粒度分布和金属陶瓷粉末的堆积密度如表 1 中所报告。

表 1

	实施例号	1	2	3	4	5	6	7
WC	重量%	86	86	86	88	83	88	88
基质粉末 1	重量%	10	10	10	12	17	12	12
Co 含量	重量份数	5	1	0	2.4	0	0	0
Ni 含量	重量份数	5	2	5	4.8	3.1	0	0
Fe 含量	重量份数	0	7	5	4.8	13.9	8.5	8
Cr 含量	重量份数	0	0	0	0	0	2.75	3
Al 含量	重量份数	0	0	0	0	0	0.75	1
基质粉末 2: Cr	重量%	4	4	4	0	0	0	0
金属陶瓷粉末								
C 含量	重量%	5.49	5.4	5.5	5.43	5.15	5.78	5.82
烧结温度	℃	1140	1150	1160	1150	1150	1140	1140
平均粒度	微米	35.3	34.4	33.6	35.8	36.4	28.1	26.5
D90%	微米	57.1	56.7	55.4	57.9	57.7	44.8	43.2
D50%	微米	33.7	32.5	31.6	34.1	35.1	25.7	24.6
D10%	微米	18.4	17.3	17.0	18.3	19.5	13.6	13.0
堆积密度	克/立方厘米	4.22	4.11	4.15	3.93	3.95	3.92	3.96

通过高速火焰喷涂(HVOF 系统 Diamond Jet Hydrid 2600)方式由这些粉末在建筑钢材 ST37 上形成涂层。

表 2 报告了这些涂层的性质。

图 1 显示用来自实施例 1(图 1a))、实施例 2(图 1b))和实施例 3(图 1c))的粉末形成的涂层微结构的光学显微照片。图 2 分别显示用来自实施例 7 的粉末并且采用“标准”(图 2a))、“冷且快”(图 2b))和“热且慢”(图 2c))的喷涂参数形成的涂层微结构的光学显微照片。

表 2

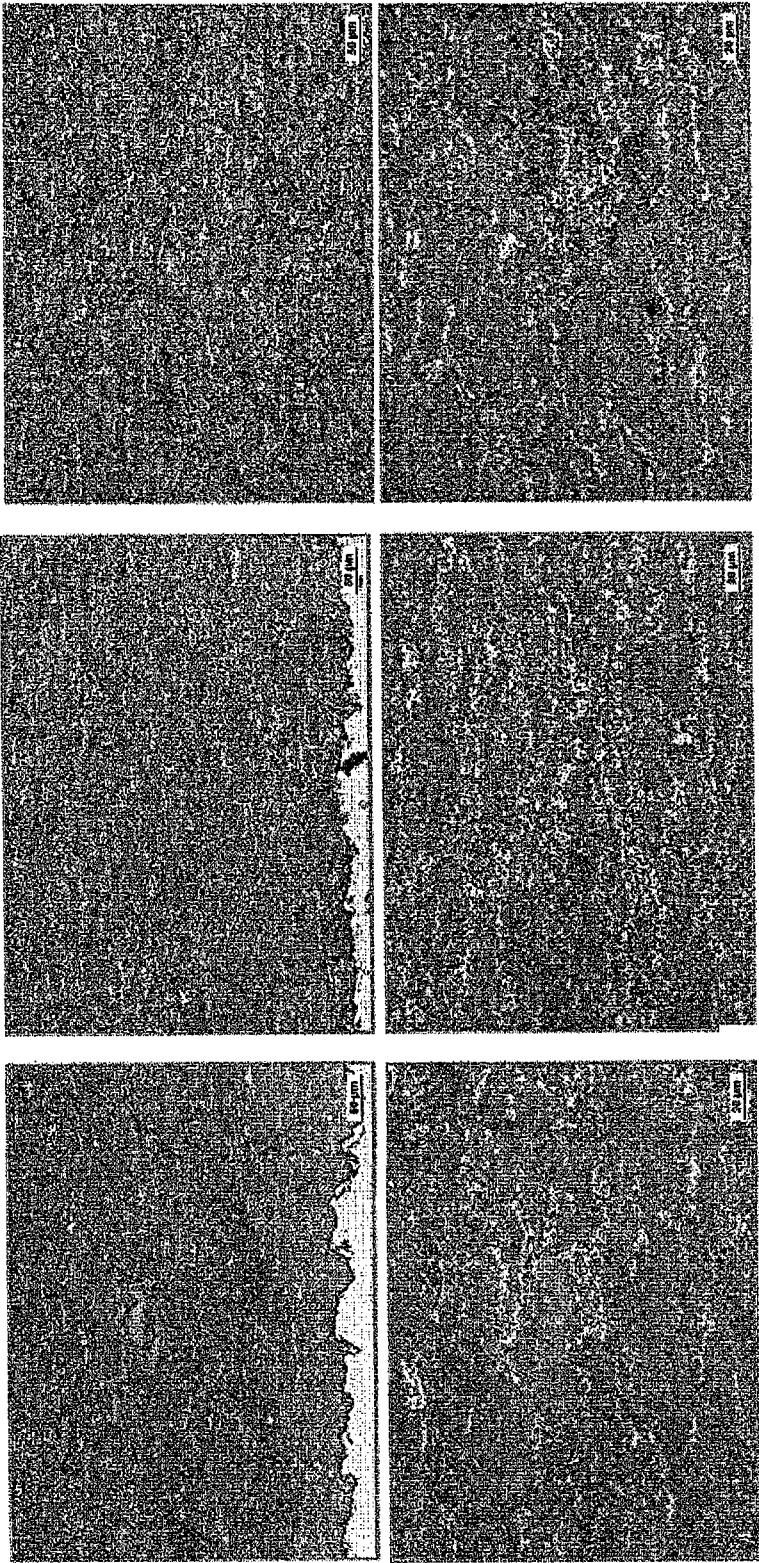
来自实施例的粉末		1	2	3	6	7
表面粗糙度						
Ra	微米	3.9	3.33	3.88	3.74	3.65
Rz	微米	22.44	21.05	22.49	21.52	20.52
硬度 HV 0.3 ¹⁾		1388±82	1275±117	1329±90	1386±112	1393±139
气穴率 ²⁾	mg/h	3.3±0.5	4.7±0.9	4.7±0.7	6.1±1.8	6.3±2.2
磨损 ³⁾	毫克	33.5	33.5	23.3	18.1	17.8
O 含量	重量%	0.30	0.47	0.37	0.68	0.75
C 含量	重量%	4.42	4.23	4.29	4.68	4.70
C 损耗	重量%	19	22	22	19	19
耐腐蚀性/盐喷雾试验		++	++	+	+++	+++

1)根据 DIN EN ISO 6507

2)根据 ASTM G 32

3)根据 ASTM G 65

15



a) b) c)

图 1

16

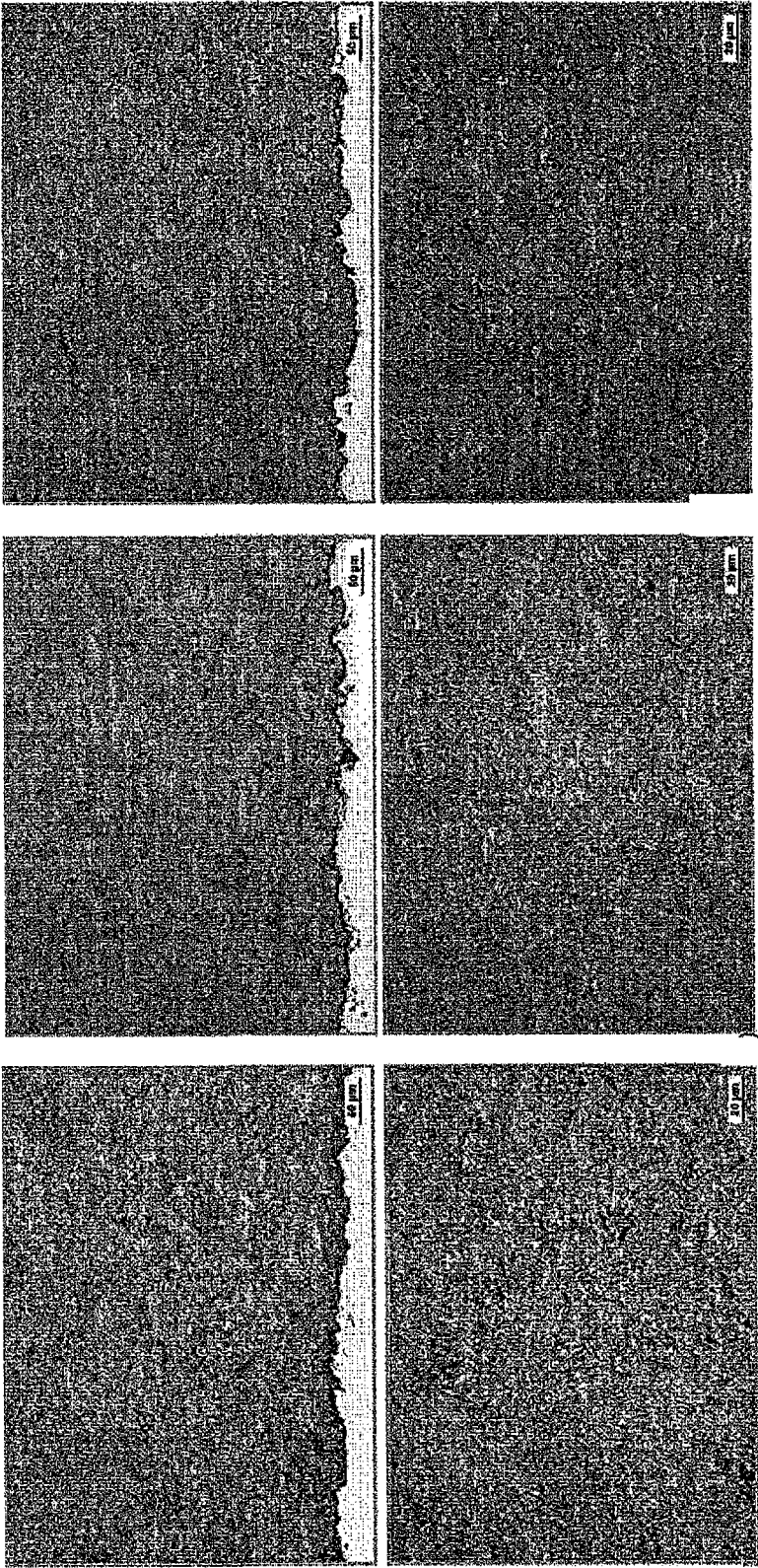


图 2