

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22C 1/05

B22F 9/24



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00817643.4

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159464C

[22] 申请日 2000.12.11 [21] 申请号 00817643.4

[30] 优先权

[32] 1999.12.22 [33] DE [31] 19962015.6

[86] 国际申请 PCT/EP2000/012484 2000.12.11

[87] 国际公布 WO2001/046484 德 2001.6.28

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.21

[71] 专利权人 H. C. 施塔克股份有限公司

地址 德国戈斯拉

[72] 发明人 B·门德 G·吉勒

I·拉姆普雷希特

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 温宏艳 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 7 页

[54] 发明名称 粉末混合物或复合粉末、其制备方法和它们在复合材料中的用途

[57] 摘要

本发明涉及制备粉末混合物或复合粉末的方法,所述的粉末混合物包括至少一种选自高熔点金属、硬质材料和陶瓷粉末的第一种粉末和至少一种选自粘结金属、粘结金属混合晶体和粘结金属合金的第二种粉末,其中第二种粉末是在第一种粉末的水悬浮液中由水溶性盐形式的前体化合物通过作为草酸盐沉淀、分离母液和还原为金属而制成的。

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

1. 制备粉末混合物或复合粉末的方法, 所述的粉末混合物或复合粉末包括至少一种选自高熔点金属、硬质材料和陶瓷粉末的第一种粉末和至少一种选自粘结金属、粘结金属混合晶体和粘结金属合金的第二种粉末, 其特征在于, 第二种粉末是在第一种粉末的水悬浮液中由水溶性盐形式的前体化合物通过作为草酸盐沉淀、分离母液和还原为金属而制成的, 其中所述高熔点金属是 Mo 和/或 W 和所述硬质材料是碳化或氮化的硬质材料 WC、TiC、TiN、Ti(C,N)、TaC、NbC 和 Mo₂C 和/或其混合金属碳化物, 和陶瓷粉末是 TiB₂ 或 B₄C, 并且所使用的前体化合物是 Co、Ni、Fe、Cu 和/或 Sn 的水溶性化合物。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 将第一种粉末加入包含溶解盐形式的第二种粉末的前体的水悬浮液中, 并向该悬浮液中加入草酸盐溶液和/或草酸溶液。

3. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 将第一种粉末悬浮在草酸盐和/或草酸溶液中, 并将第二种粉末的前体以其水溶性盐的溶液形式加入该悬浮液中。

4. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 基于第二种粉末的前体化合物, 按 1 至 2 倍的化学计算量使用草酸组分。

5. 权利要求 4 的方法, 其特征在于, 基于第二种粉末的前体化合物, 按 1.02 至 1.2 倍的化学计算量使用草酸组分。

6. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 沉淀悬浮液中包含浓度为 0.05 至 1.05mol/l 的草酸组分。

7. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 所述沉淀在剧烈搅拌下进行。

8. 权利要求 1 至 6 任一项的方法, 其特征在于, 在还原反应之前, 将由第一种粉末和沉淀物组成的混合物或复合物聚结。

9. 粉末化合物或复合粉末, 其是根据权利要求 1 至 8 任一项的方法制备的。

10. 权利要求 9 的粉末混合物或复合粉末的用途, 其用于制备硬质金属、金属陶瓷、重金属、结合金属的金刚石工具和具有特殊电和/或热性能的复合材料以及用于表面涂覆。

粉末混合物或复合粉末、其制备方法和
它们在复合材料中的用途

5 本发明涉及粉末混合物或复合粉末，其由至少两类以分散形式存在的粉末或固相组成，并且其作为颗粒复合材料的前体或作为表面涂敷的喷射粉末使用。在组分上，这些复合粉末一方面包括高熔点金属（例如 W 和 Mo 等）或硬质材料（例如 WC、TiC、TiN、Ti(C,N)、TaC、NbC 和 Mo₂C 等）或陶瓷粉末（例如 TiB₂ 和 B₄C 等）和另一方面包括
10 粘结金属（例如 Fe、Ni、Co、Cu 和 Sn 等）或混合晶体和这些粘结金属的合金。

此外，本发明还涉及制备这些复合粉末的方法和它们用于颗粒复合材料和喷射粉末的用途。作为颗粒复合材料最重要的应用是具有特定电性能（接触和开关材料）和热性能（热传导）的硬金属、金属陶
15 瓷、重金属和功能材料。

这些颗粒复合材料的有效性能例如硬度、弹性模量、断裂韧性、强度和耐磨性以及导电性和导热性等除相的性能和比例外主要是由分散度、均匀性和这些相的拓扑结构例如通过结构缺陷（孔隙、杂质）决定的。颗粒复合材料的这些结构特征本身是由粉末前体和加工这些
20 粉末金属以获得致密复合材料的方法（压制、烧结）决定的。

现有技术包括各种不同的制备这类前体即至少两类粉末混合物的技术。采用硬质金属和 W/Cu 和 Mo/Cu 复合材料作为实例（无一般性限制）来描述现有技术、与其相关的缺陷和本发明的宗旨。

硬质金属是由至少两相即 WC 硬质材料相（97 至 70 m%）和低共熔的 Co/W/C 粘结金属相（3 至 30 m%）组成的颗粒复合材料，其是通过在液相烧结时 W 和 C 熔融在 Co 中形成的，并粘结 WC 颗粒。根据用途（用于钢、铸钢和灰铸铁、有色金属、混凝土、石料和木头的切削工具或耐磨和结构件），该硬质金属可以进一步包括比例是 1 至 15m% 的硬质材料相，例如立方的（W、Ti）和（W、Ta/Nb）混合硬质合
25 金。如果硬质金属遭受特别强的腐蚀侵蚀，那么 Co 基粘结剂完全或部分被 Ni、Cr(Fe)合金代替，并且在微粒硬质金属的情况下，使用掺杂剂例如 VC 和 Cr₃C₂（≤1m%）来控制颗粒生长和结构形成。
30

在粘结金属主要决定断裂韧性、热冲击强度和抗弯强度的同时，硬质材料颗粒（WC 和混合硬质金属）是硬度、耐磨性和高温性能的载体。硬质金属的突出特点在于硬度、韧性以及高温稳定性和耐磨性和耐腐蚀性的非常有利的组合。而这是通过硬质材料颗粒完全分散地结合在粘结金属中或者在减少粘结金属含量时通过形成硬质金属和粘合剂二者相互渗透的相区域来实现的。在烧结时，结构的形成与压制品的致密化同时进行。在烧结过程中，致密化进行到固相烧结阶段密度增长的 70 至 85%，也就是说，WC 颗粒在粘性的可流动和润湿的粘结金属的作用下迁移到能量优选位置，例如参见 GILLE, SZESNY, LEITNER; Proc.14th Int. Plansee Seminar, Vol. 2, Reutte 1997。最后在 W 和 C 同时扩散到 Co 颗粒中时获得低共熔的组合物，并且粘结金属熔融。之后，剩余的 15 至 30% 的致密化通过进一步的颗粒移位和液态粘合剂填充孔隙进行。致密化的最终阶段和结构的形成通过 OSTWALD-成熟来进行，即小的硬质材料颗粒由于液体粘合剂中较高的液体压力移动到溶液中，并再沉淀在较大的、相邻的硬质材料颗粒上。这种再溶解导致颗粒粗糙并决定硬质材料/粘合剂的最终拓扑结构。关于本发明，特别地，高达 85% 的致密化和结构形成在固相烧结阶段进行这种事实是重要的，而这点又再次受到前体即复合粉末的性能和质量强烈影响。

硬质金属制备的现有技术例如描述在 SCHEDLER,《用于颗粒的硬质金属》(Hartmetal für den Praktiker), Düsseldorf 1988 中。根据硬质金属的组成，首先称重分别制备的硬质材料粉末和粘结金属粉末，混合并研磨。根据硬质金属的种类，WC-起始粉末的颗粒尺寸是 0.5 至 50 微米，通常是略微结块，并且必须具有足够的化学纯度。通过改变 WC-颗粒尺寸和粘结金属含量在 3 至 30m% 之间，可以在很大程度上改变重要性能例如硬度、韧性和耐磨性，并与特定的应用相适合。

在如今常规使用的湿磨中，将各种不同的粉末组分转化成微细分散的混合物。所使用的研磨液体是有机液体，例如己烷、庚烷、汽油、1,2,3,4-四氢化萘、醇和酮。虽然研磨液体和研磨介质（硬质金属球）可以使粉末颗粒高分散地分布，然而尽管存在研磨液体，随着细度和分散度的提高开始剧烈地吸收湿气和气体以及粉末氧化。在研磨之后，该粉末混合物经筛除研磨球并经蒸发与研磨液体分离，干燥和如

果需要造粒。研磨主要是在磨碎机和球磨机中进行,有时也在振动磨中进行。目前占主导的并在大型工业中已使用约 20 年的干燥方式是在惰性气体下同时伴随着复合粉末造粒的喷雾干燥。干燥和任选造粒的混合物被压制、挤出或经注模法(MIM)制成模制件,随后烧结。真正的致密化步骤通过脱蜡即压制助剂的去除了以及用于脱氧的预烧结和预致密化来进行。烧结或者在真空下或者在高达 100 巴的惰性气体压力下在 1350 至 1500℃ 的温度下进行。

上面详述的、大型工业上占主导的制备硬质金属的标准方法在通过湿磨制备混合物(制备复合粉末)方面具有下列缺陷:

10 · 该方法费时、费力且成本高。通常研磨时间在磨碎机中是 8 至 15 小时,在球磨机中是 50 至 120 小时,并且由于有机研磨液体,则防爆的设备工艺是必需的。此外,因为粉末混合物仅占研磨容器体积的约 20% 的体积,而剩余的体积被空的空间、研磨球和研磨液体占据,所以工艺设备是非常庞大的。

15 · 昂贵的研磨球(硬质金属)和研磨容器(V2A 钢)的磨耗造成成本高和混合物被污染。

 · 吸收的湿气和气体导致粉末氧化,阻碍烧结行为并导致孔隙和因此导致性能(特别是强度)降低。这必须在预烧结和烧结时通过相应的复杂的措施来抵制,例如通过用 H_2 脱氧和在致密烧结前的充分脱气。

20 · 粘结金属的延展性在研磨期间可以导致粉末不仅解聚结或更细地分散,而且相反导致塑性变形和成型为片体或其它不利的形状。这特别是出现在塑性变形性好的具有 kfz-结构的粘结金属中,并且可以在烧结的硬质金属中导致不均匀的粘合剂分布和降低强度的孔隙。

25 · 湿磨至多可以造成完全解聚结、部分初级颗粒破裂和粉末组分均匀地超细分散地分布。然而不可能获得有利于进一步加工例如使用粘结金属涂覆硬质材料颗粒(复合球)的特定相拓扑结构。

针对在有机研磨液体下湿磨(目前几乎 100% 地使用它)的这些缺陷,已经提出各种不同的建议并研制出消除这些缺陷的工艺。

30 因此,在 GB-A 346473 中建议,采用粘结金属涂层电涂覆硬质材料颗粒,以便回避具有所有这些缺陷的昂贵的研磨。然而该方法由于烦琐的处理不适合于工业规模,此外具有仅能在硬质材料颗粒上涂覆

一种金属而不是多种均匀混合金属的缺陷，因为不同的金属通常具有不同的电化学沉积潜能。

在 WO95/26843 (EP - A 752 922, US - A5529804) 中描述了一种方法，其中将硬质材料颗粒在添加可溶性钴或镍盐的条件下分散在具有还原性能的多元醇例如乙二醇中。在溶剂的沸点温度和 5 小时的还原时间下，钴或镍沉积在硬质材料颗粒上。所获得的复合粉末事实上无需成本高的研磨在分离固体、洗涤、干燥、压制和烧结之后在硬质金属合金中产生致密的晶粒结构。但是所附的 REM 照片显示分别用粘结金属涂覆的硬质材料颗粒是直径为 3 至 5 微米的相对粗的颗粒。

此外，在该方法中，为了获得经济上可接受的粘结金属的产率，每摩尔金属组分必须使用 5 至 40 摩尔还原剂，并且在还原期间产生的挥发性化合物（链烷醛、链烷酮、链烷酸）必须蒸除。对除去这些所不希望的副产物和保留的同样也包括副产物的大量过剩的还原剂的除去无任何说明。所需的长的还原时间限制了该方法的生产能力。这些条件不可避免地导致高的产生成本。

根据 WO97/11805, WO95/26843 的使用多元醇还原的方法被改进，以便减少还原剂的大量过剩和改善经济效力。在液相中的还原反应在消耗以金属使用量计算化学计算量的多元醇之后被中止，以便抑制所不希望的副产物的形成和使剩余的多元醇再循环。过滤出硬质金属中间产物，随后在 550°C 和在氢气下，在非常长的约 24 小时的还原时间下以干燥的方式还原为即可使用的复合粉末。在另一实施方式中，将硬质材料悬浮在含钴或镍的水溶液中，通过加入氨水或氢氧化物使金属化合物沉积在硬质材料颗粒的表面。在分离出溶液之后，在较高的温度下，在氢气下还原这些中间产物。作为溶剂和还原剂使用的多元醇用量的减少和副反应的抑制必须通过在氢气和较高温度下中间产物的明显长的后还原反应来补偿。

根据 US-A 5 759 230 同样使用醇，以便溶解于其中的金属化合物被还原为金属或合金粉末或沉积在分散于溶剂中的基底上作为金属膜。其中所使用的基底是玻璃粉、特氟隆、石墨、铝粉和纤维。

WO95/26245 (US - A 5 505 902) 中描述了另一种方法。将铁族金属盐例如乙酸钴溶解在极性溶剂例如甲醇中，加入配位组分例如三乙醇胺等。任选地可以加入碳载体例如糖等。将非常好地解聚结的硬质

材料分散在该溶液中，并通过随后的溶剂蒸发包上含金属的有机层。在随后的热加工步骤中，在氮气和/或氢气下，在 400 至 1100℃ 下硬质材料颗粒的有机壳燃烧，然后在最后步骤中，在约 700℃ 下，优选在氢气下和随着 120 至 180 分钟的退火时间被还原为复合粉末。也可以采用其它还原气体或气体混合物代替氢气。根据说明，使用以这种方式获得的复合粉末可以在常规条件下获得具有无孔结构的烧结体。该方法的缺陷在于相对高的溶剂损失、相应的安全防护措施和双倍的热处理、由溶剂蒸发阶段处理高粘度混合物造成的技术问题和在第一热处理步骤中在有机壳烧除期间分解产物复杂的纯化/除去。

US - A 5,352,269 描述了喷射转化方法 (NANODYNE Inc.)。根据该方法，首先将包含例如适当浓度和比例的 W 和 Co 的和例如由偏钨酸铵和氯化钴制备的水溶液喷雾干燥。在这里形成的、无定形的前体粉末中混入原子水平的金属 W 和 Co。在随后的碳热还原反应和在 H₂/CH₄、H₂/CO 和 CO/CO₂ 气体气氛下的渗碳中，形成颗粒尺寸是 20 至 50 纳米的微晶 WC 颗粒，但是这些颗粒严重聚结并与钴区域渗透或粘结，并且作为中空球状聚结物具有约 70 微米的直径。虽然在该喷射转化过程中 WC 和 Co 颗粒不再单独制备，并在该过程结束时已经作为混合物存在，然而为了改善相分布的均匀性和主要是改善压制和收缩行为研磨是必不可少的。然而，这种复合粉末的重要缺陷在于，受工业条件影响的低的渗碳温度 (≤ 1000℃) 导致被破坏的 WC 晶体晶格和在烧结时其再次导致强烈的颗粒生长。由于粘结金属的存在升高渗碳温度以形成完美的晶体晶格是不可能的，因为否则已经在 WC 和 Co 之间开始烧结过程。

与在最后描述的涉及硬质金属复合粉末的专利类似的方法描述在涉及 W-Cu 复合粉末和由其制备的复合材料的 US - A 5 439 638、5 468 457 和 5 470 549 中。这些包括 5 至 30m % Cu 的 W/Cu 复合体被用于电接点和开关以及受热器，并且迄今为止主要通过用液体 Cu 浸透多孔 W-烧结骨架来制备的。据称，上述专利消除了目前仍然与纯的粉末金属方法有关的困难和通过使用改善的 W-Cu 复合粉末促使该技术成功。

在 US - A 5 439 638 中，由于较好的混合和研磨行为，首先将 W 和 Cu 氧化物粉末相互混合，随后通过 H₂ 还原为金属混合物。为了实

现金属组分 W 和 Cu 更好地混合, 根据 UA-A 5 468 457 和 5 470 549 首先通过煅烧制备配位氧化物例如钨酸铜 (CuWO_4) 等。在随后采用 H_2 进行还原反应时, 使用在氧化物中以原子水平存在的 W 和 Cu 的混合物, 以便实现 W 和 Cu 区域或颗粒在金属混合物中的高度分散 (W 和 Cu 相互之间实际上是不溶解的)。根据该方法, 虽然粉末的细度和分散度和因此制备的 W-Cu 复合材料明显优于渗透方法, 但是这些是通过相对复杂的和昂贵的方法即钨酸盐的合成、还原和粉末金属的进一步加工来实现的。此外, 必须使用昂贵的原材料, 例如偏钨酸铵等。

所有的这些替换方法尽管避免了复杂的研磨, 但是它们仍然存在如下缺陷, 它们在工业规模上或者是不能实现的和/或要求不合比例地大量使用还原剂, 形成各种不同的大量的所不希望的副产物以及需要长的工艺时间。该副产物导致除去问题和除去费用。长的工艺时间使产品的成本更高。虽然根据 GB-A 346 473 可以实现特殊的拓扑结构例如采用粘结金属涂覆硬质材料颗粒, 但是出于工艺和成本上的理由从未转化为工业规模。

现在已经发现, 如下可以制备具有非常好的均匀性、分散性和任选组分/相的特殊拓扑结构的复合粉末: 使所需的粘结金属粉末 (相) 在已经包括复合粉末的其它组分例如高熔点的金属或硬质材料或陶瓷粉末的制备好的悬浮液中作为草酸盐沉淀出。

在共沉淀之后, 形成具有至少二种不同固体相 (例如预悬浮的 WC 颗粒和沉淀出的 Co、Fe、Ni、Cu、Sn 粘结金属) 的多组分悬浮液。将该反应产物洗涤并干燥, 在还原气氛下热处理, 然后, 任选在聚结 (Agglomerierung) 之后, 无需昂贵的进一步研磨即可压制和烧结。这样制备的烧结产品在孔隙率、晶体形成和机械-物理性能方面至少与常规制备的产品相同或更好。

本发明涉及制备粉末混合物或复合粉末的方法, 所述的粉末混合物包括至少一种选自高熔点金属、硬质材料和陶瓷粉末的第一种粉末和至少一种选自粘结金属、粘结金属混合晶体和粘结金属合金的第二种粉末, 其特征在于, 第二种粉末是由水溶性盐形式的前体化合物在第一种粉末的水悬浮液中通过作为草酸盐沉淀、分离母液和还原为金属而形成的。

高熔点金属是熔点高于 2000°C 的金属, 例如钼、钨、钽、铌和/或

铌。获得工业意义的特别是钼和钨。硬质材料特别是碳化钨、碳化钛、一氮化钛、碳氮化钛、碳化钽、碳化铌、碳化钼和/或其混合金属碳化物和/或混合金属碳氮化物，任选加入一碳化钒和碳化铬。适合的陶瓷粉末特别是 TiB_2 或 B_4C 。此外，可以使用由高熔点金属、硬质材料和/或陶瓷粉末组成的粉末和混合物。

第一种粉末特别地以平均颗粒直径在纳米范围至大于 10 微米的细分散粉末的形式使用。适合的粘结金属特别是钴、镍、铁、铜和锡以及它们的合金。

根据本发明，粘结金属以其水溶性盐和其在水溶液中的混合物形式被用作前体化合物。适合的盐是氯化物、硫酸盐、硝酸盐或复合盐。由于易于获得通常优选氯化物和硫酸盐。

适合于作为草酸盐沉淀的是草酸或水溶性草酸盐如草酸铵或草酸钠。草酸组分可以作为水溶液或悬浮液使用。

根据本发明，将第一种粉末悬浮在第二种粉末的前体化合物的水溶液中，并加入草酸组分的水溶液或悬浮液。此外，可以将粉末形式的草酸组分搅拌掺入包含第一种粉末的悬浮液中。

根据本发明，第一种粉末也可以悬浮在草酸组分的水溶液或悬浮液中，加入第二种粉末的前体化合物的水溶液。优选二种悬浮液或悬浮液与溶液的混合在剧烈搅拌下进行。

沉淀可以通过在连续地除去沉淀产物下同时、连续地向流动反应器中加料而连续的进行。此外，沉淀也可以通过先加入含第一种粉末的悬浮液和第二种沉淀组分的引入而间歇地进行。因此，为了保证在沉淀反应器在整个体积内均匀地沉淀，合理的是将固体粉末状的草酸盐成分搅拌入第一种粉末的悬浮液和第二种粉末的前体化合物的溶液中，这样在通过草酸盐组分溶解而进行沉淀之前，该草酸盐组分可以均匀地分布。此外，通过使用固体草酸盐的存储作用控制沉淀产物的粒度。

优选基于第二种粉末的前体化合物，加入 1.02 至 1.2 倍化学计算量的草酸组分。

在沉淀悬浮液中草酸组分的浓度，以沉淀开始计算，可以是 0.05 至 1.05mol/l，特别优选是大于 0.6，更优选是高于 0.8mol/l。

在沉淀结束之后，从母液中分离出包括沉淀物和第一种粉末的固

体混合物。这可以通过过滤、离心分离或滗析来完成。

随后,优选用去离子水洗涤以除去粘附的母液,特别是前体化合物的阴离子。

在任选分离的干燥步骤之后,在还原气氛下,在优选 350 至 650℃ 的温度下,处理由第一种粉末和沉淀物组成的固体混合物。优选使用氢气或氢气/惰性气体混合物,更优选氮气/氢气混合物作为还原气体。在这种情况下草酸盐完全分解为气态的、部分促进还原反应的组分 (H_2O 、 CO_2 、 CO),并且第二种粉末通过还原反应生成金属。

草酸盐分解和还原反应可以在移动床或静止床中,例如在管状炉或旋转管状炉或 Durchschubofen 中连续或间歇地并在流动的还原气体下进行。此外,适合于进行固体-气体反应的反应器例如流化床也是适合的。

本发明获得的粉末混合物或复合粉末中,第一和第二种粉末以部分是分离的(“粉末混合物”)组分,部分是相互粘附的(“复合粉末”)的组分的形式特别均匀地分布,基本上没有形成聚结。其无需任何其它处理即可进一步加工。特别地,该粉末通过烧结适合于制备硬质金属、金属陶瓷、重金属、金属结合金刚石工具或电器工程中的功能材料,任选在使用有机粘合剂下用于制备可烧结的坯体。此外它们还适合于例如通过热或等离子体喷射涂覆部件和工具的表面或适合于通过挤压或金属注模法(MIM)加工。

下面的实施例用于详细说明本发明,而不是普遍意义上的限制。

实施例

实施例 1

将 5.02 克碳化钨(型号 WC DS 80,供应商 H.C.Starck)分散在 5 升溶液中,所述溶液是将 2.167 千克 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中制备的。在持续搅拌下,在室温下,在 20 分钟时间加入 1.361 千克草酸二水合物于 13 升去离子水中的溶液,并再搅拌 60 分钟以便完全沉淀。经吸滤器过滤沉淀物,用去离子水洗涤,直至在流出的滤液中不再有氯化物,随后喷雾干燥。之后,将喷雾干燥的粉末在管状炉中在 500℃ 和氢气下还原 90 分钟,并测定复合粉末的化学组成和物理性能: Co 9.51%; C(总量) 5.52%; C(游离) 0.04%(根据 DIN ISO 3908); O 0.263%; FSSS 0.76 微米(ASTM B 330); 颗粒尺寸分布(按照激

光衍射方法) $d_{10}=1.01$ 微米, $d_{50}=1.83$ 微米, $d_{90}=3.08$ 微米 (ASTM B 822)。REM-分析(附图1)和能量分散测定(附图2)表明钴均匀地分布在碳化钨颗粒之间。

- 采用该粉末无需任何其它处理按照下面的步骤进行硬质金属试验:
- 5 在 150MPa 的压制压力下制备坯体, 在真空中以 20K/分钟的速度将坯体加热至 1100℃, 在该温度下保持 60 分钟, 以 20K/分钟的速度进一步加热至 1400℃, 在该温度下保持 45 分钟, 冷却至 1100℃, 在该温度下保持 60 分钟, 然后冷却至室温。下面测定烧结体的性能: 密度 14.58g/cm³; 矫磁力 19.9kA/m 或 250 Oe; 硬度 HV₃₀ 1580kg/mm² 或 HRA 91.7; 磁性饱和度 169.2Gcm³/g 或 16.9 μTm³/kg; 孔隙率 A00 B00 C00(根据 ASTM B 276, 在放大 200 倍时在光学显微镜下未见孔隙)具有无缺陷的、细微分散的晶粒结构。测定的该烧结体的线性收缩是 19.06 %。

实施例 2

- 15 在另一实施方案中, 在 60 分钟, 将 2000 克碳化钨 (型号 DS 80, 供应商 H.C.Starck) 和 1 克碳黑均匀地悬浮在 465.4 克草酸二水合物于 1.6 升去离子水的悬浮液中。然后快速地加入 2 升包括 893.4 克 CoCl₂·6H₂O 的 Co 溶液, 并再搅拌 10 分钟以便完全沉淀。在过滤和用去离子水洗涤沉淀物 (直至检测流出物中不再有氯化物) 之后, 将该混合物喷雾干燥, 随后在管状炉中在 420℃ 下在由 4 体积 % 氢气和 96
- 20 体积 % 氮气组成的气氛中还原 90 分钟。该获得的复合粉末包括 8.24 % Co, 5.63 % 总碳量, 0.06 % 游离碳 (根据 DIN ISO 3908), 0.395 % 氧和 0.0175 % 氮。物理性能: FSSS 0.7 微米; 颗粒尺寸分布 (按照激光衍射方法) $d_{10}=0.87$ 微米, $d_{50}=1.77$ 微米, $d_{90}=3.32$ 微米。在 SEI-方法中 REM-照片表明非常好的解聚结混合物 (附图 3) 和能量分散测定表明钴均匀地分布在复合粉末中 (附图 4)。在类似于实施例 1 的条件下采用该粉末进行硬质金属试验并测定获得的烧结体的下述性能: 密度 14.71g/cm³; 矫磁力 19.1kA/m 或 240 Oe; 硬度 HV₃₀ 1626kg/mm² 或 HRA 92.0; 磁性饱和度 157.8G cm³/g 或 15.8 μTm³/kg; 低的孔隙率 A00 B02 C00 和均匀的细微分散的晶粒结构。

实施例 3

将 357.7 克 CoCl₂·6H₂O、266.04 克 NiSO₄·6H₂O 和 180.3 FeCl₂·2H₂O

用去离子水溶解获得 2 升混合盐溶液, 在 60 分钟, 将 2000 克碳化钨(型号 DS 80, 供应商 H.C.Starck) 和 1 克碳黑均匀地悬浮在上述混合盐溶液中。然后加入 5 升包括 480.2 克 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的草酸溶液, 并再搅拌 10 分钟以便完全沉淀。然后过滤和用去离子水洗涤沉淀物除去阴离子, 随后在管状炉中在 500°C 下在由 4 体积 % 氢气和 96 体积 % 氮气组成的气氛中还原 90 分钟。获得的复合粉末除主要组分碳化钨外包括 3.60 % Co, 2.50 % Ni, 2.56 % Fe, 5.53 % 总碳量, 0.07 % 游离碳, 0.596 % 氧和 0.0176 % 氮。颗粒尺寸: FSSS 0.7 微米; 颗粒尺寸分布 (按照激光衍射方法) $d_{10}=1.69$ 微米, $d_{50}=3.22$ 微米, $d_{90}=5.59$ 微米。REM - 分析表明非常好的解聚结复合粉末 (附图 5) 并且 Fe、Co 和 Ni 均匀分布 (附图 6 至 8)。

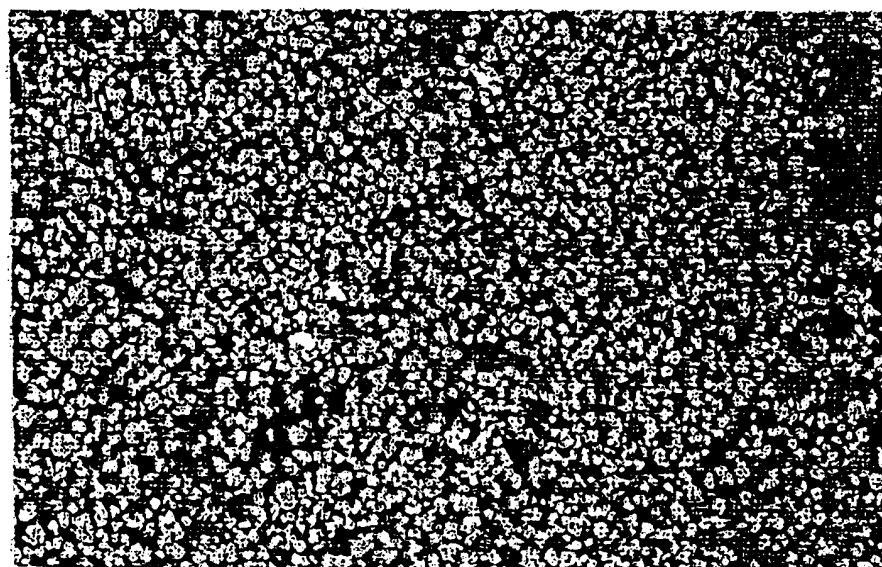
实施例 4

在剧烈搅拌下, 在 60 分钟, 将 2000 克碳化钨 (型号 DS 80) 和 1 克碳黑分散到 2 升包含 300.4 克 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 443.4 克 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中。为了沉淀 Fe 和 Ni, 将 489.3 克 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 1.7 升去离子水中, 加入并再搅拌 10 分钟以便完全沉淀。过滤沉淀物, 用去离子水洗涤除去阴离子并喷雾干燥。随后将前体粉末在管状炉中在 500°C 下在由 4 体积 % 氢气和 96 体积 % 氮气组成的气氛中还原 90 分钟。获得的复合粉末具有下列化学组成: 4.46 % Ni, 4.26 % Fe, 5.52 % 总碳量, 0.08 % 游离碳, 0.653 % 氧, 0.0196 % 氮, 其余是钨。颗粒尺寸: FSSS 0.74 微米; 颗粒尺寸分布 (按照激光衍射方法) $d_{10}=1.92$ 微米, $d_{50}=3.55$ 微米, $d_{90}=6.10$ 微米。REM - 分析表明非常好的解聚结粉末 (附图 9) 并且具有均匀的 Fe 和 Ni 分布 (附图 10 和 11)。

实施例 5

将 1600 克钨金属粉末 (型号 HC 100, 供应商 H.C.Starck) 加入 872 克草酸二水合物于 3.05 升去离子水的悬浮液中, 并经 15 分钟搅拌均匀。向其中加入 1.592 千克 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于 6 升去离子水的溶液, 并将产生的沉淀悬浮液再搅拌 30 分钟以便完全沉淀并使悬浮液均匀。随后过滤沉淀物, 用去离子水洗涤除去阴离子, 然后喷雾干燥, 并在管状炉中在 500°C 下在氢气中还原 120 分钟。获得的复合粉末除剩余的 0.37 % 的氧含量外包括 80.78 % W 和 18.86 % Cu。采用 FSSS 方法测定的颗粒尺寸是 1.12 微米; 颗粒尺寸分布 (按照激光衍射方法) $d_{10}=1.64$

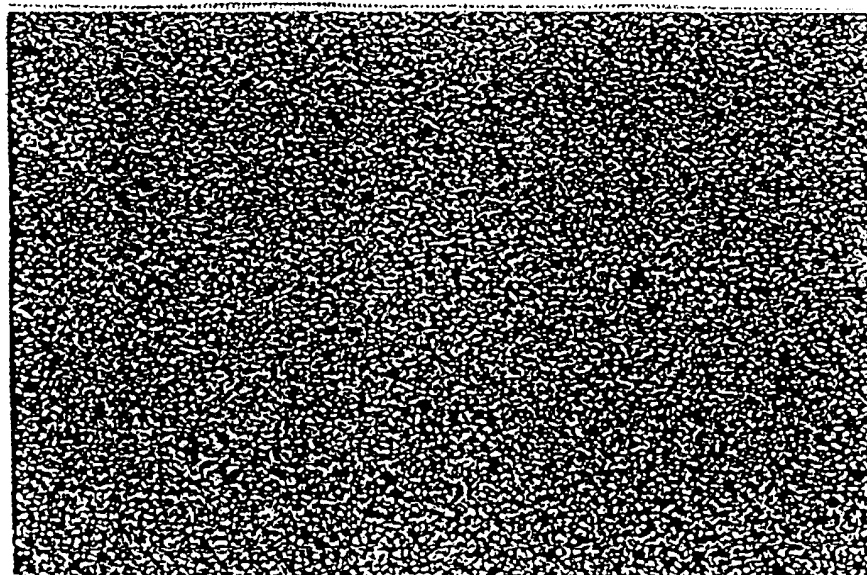
微米， $d_{50}=5.31$ 微米， $d_{90}=12.68$ 微米。REM - 分析表明颗粒非常细的粉末（附图 12）并在能量分散评价中铜均匀地分布在钨粉末基体中（附图 13）。



REM SEI

47749
0000 20KV X2,000 10μm WD15

图 1



REM EDX
Co-Kα-
分布

47748
0000 20KV X2,000 10μm WD15

图 2

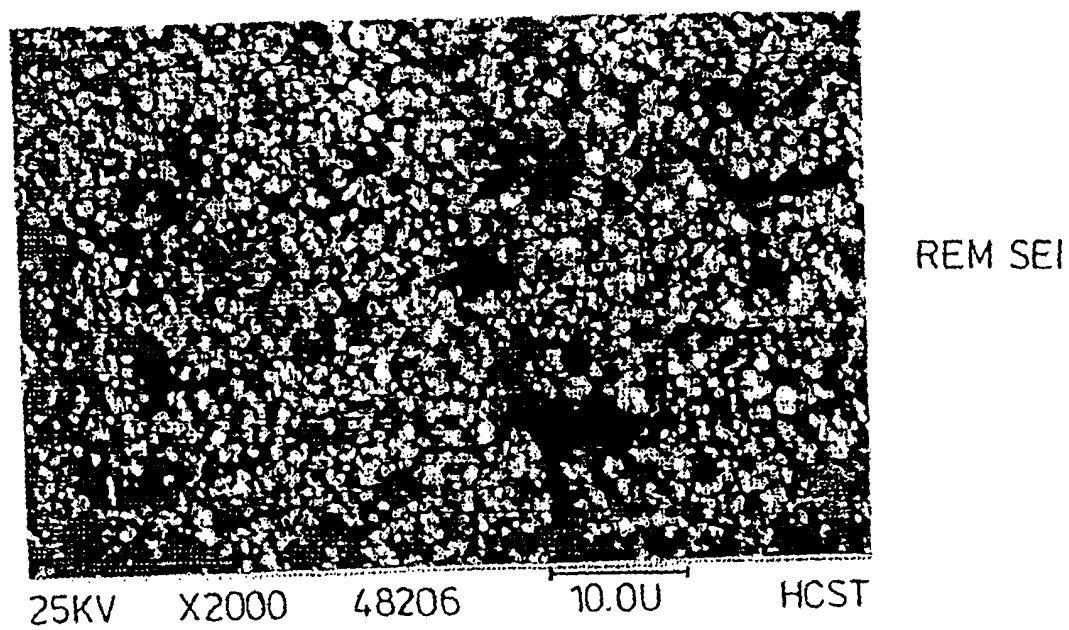


图 3

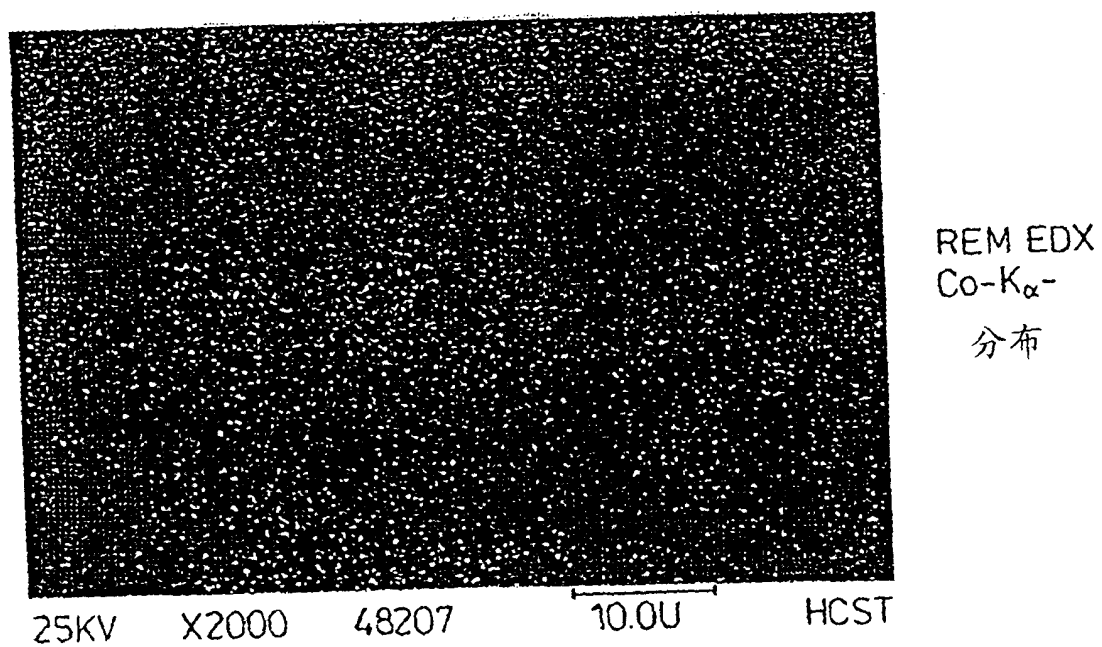
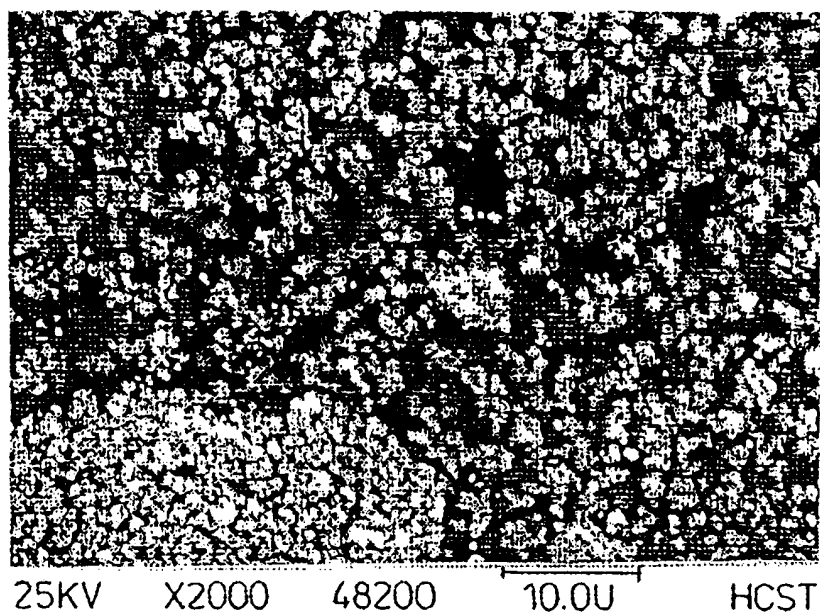


图 4



REM SEI

图 5

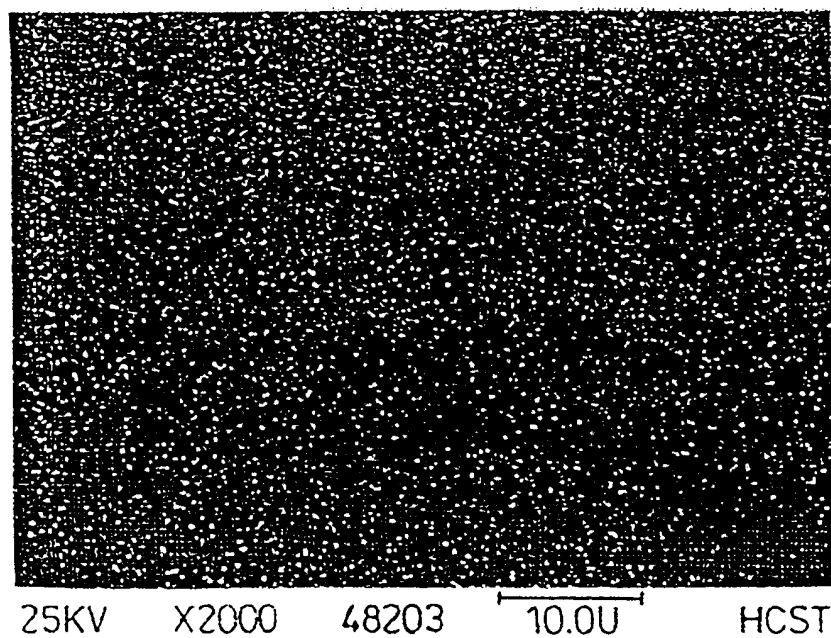
REM EDX
Fe-分布

图 6

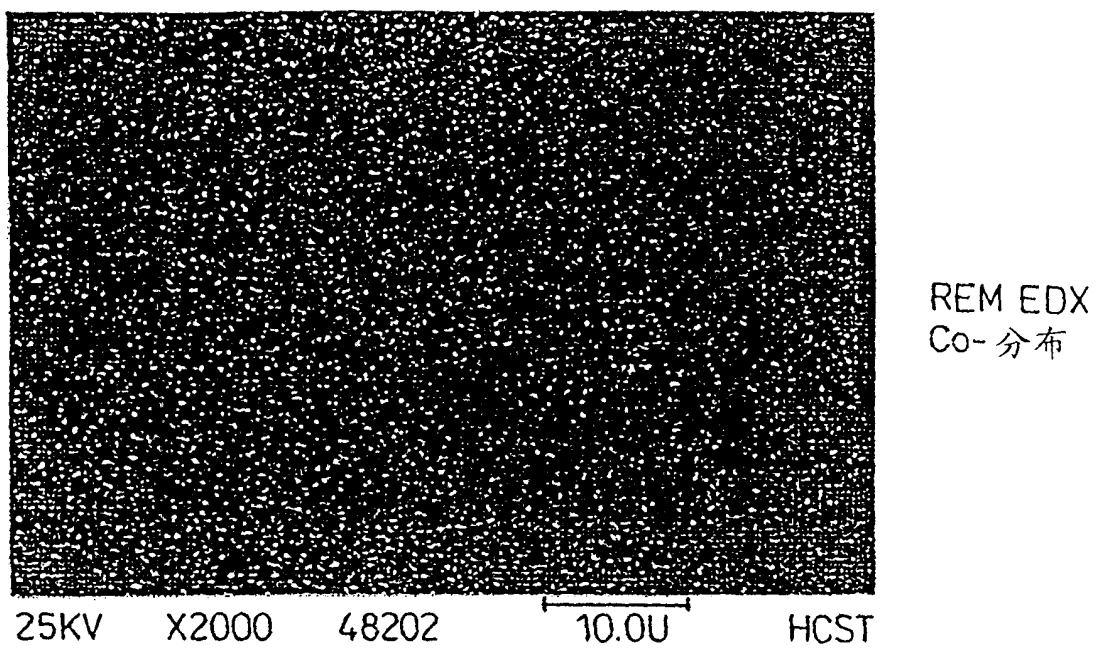


图 7

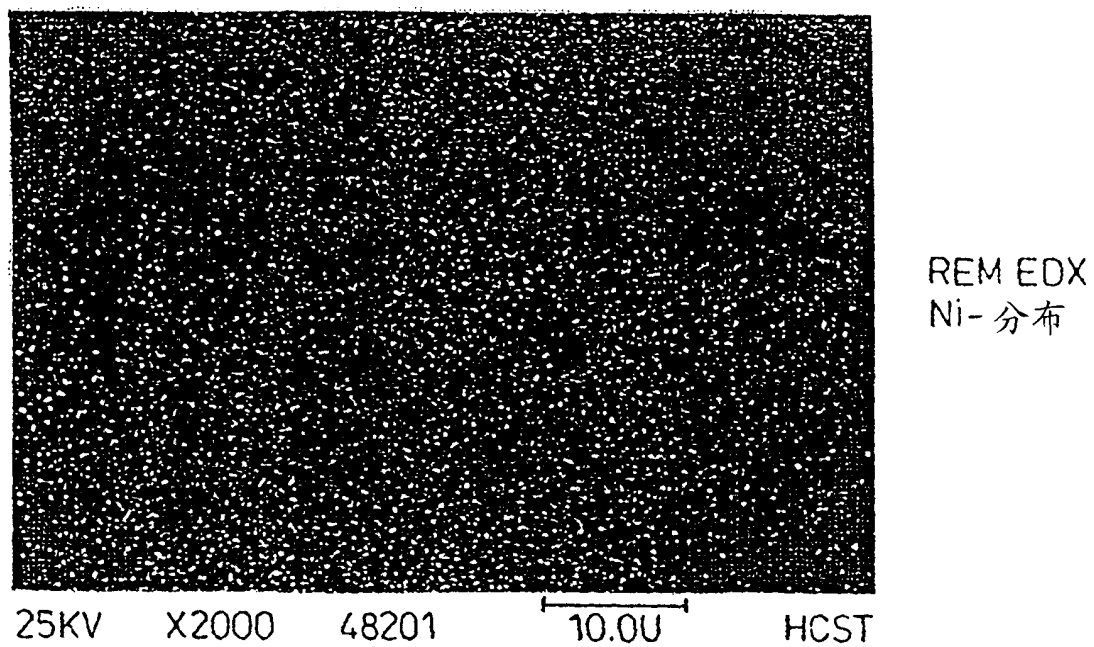
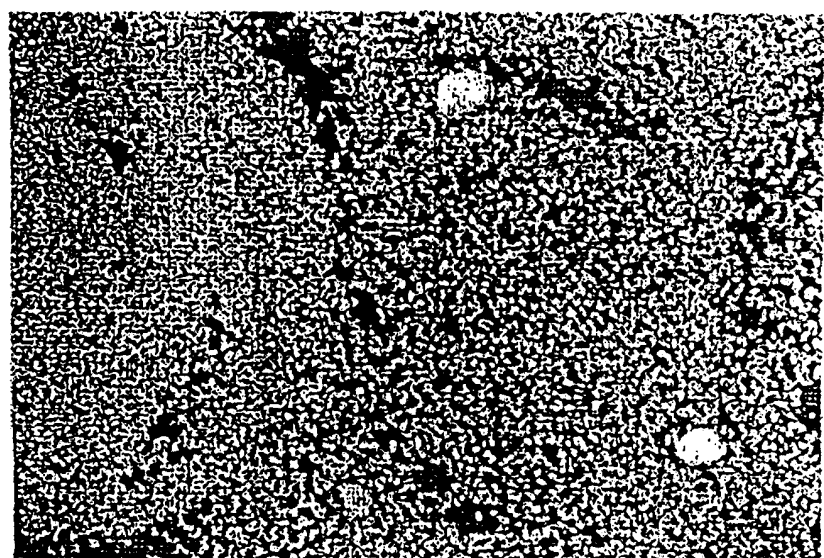


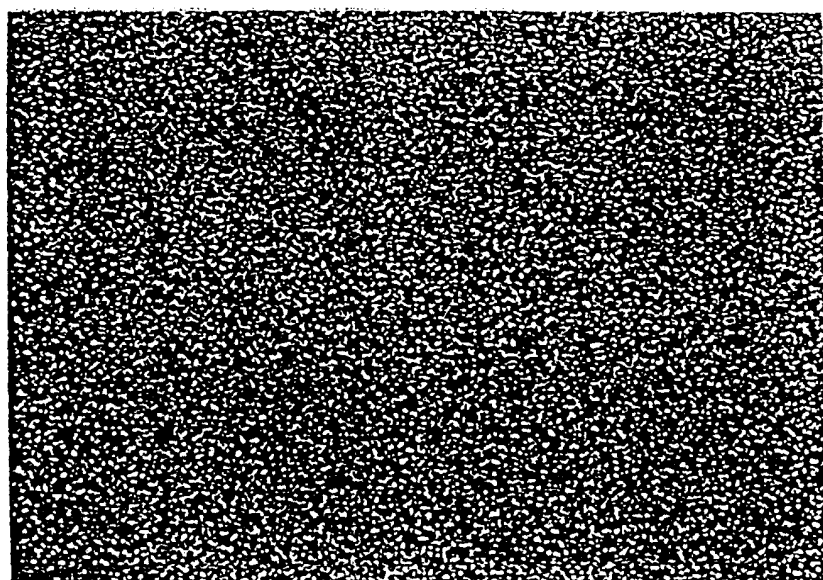
图 8



REM SEI

25KV X300 48177 100.0U HCST

图 9

REM EDX
Fe- 分布

25KV X300 48178 100.0U HCST

图 10

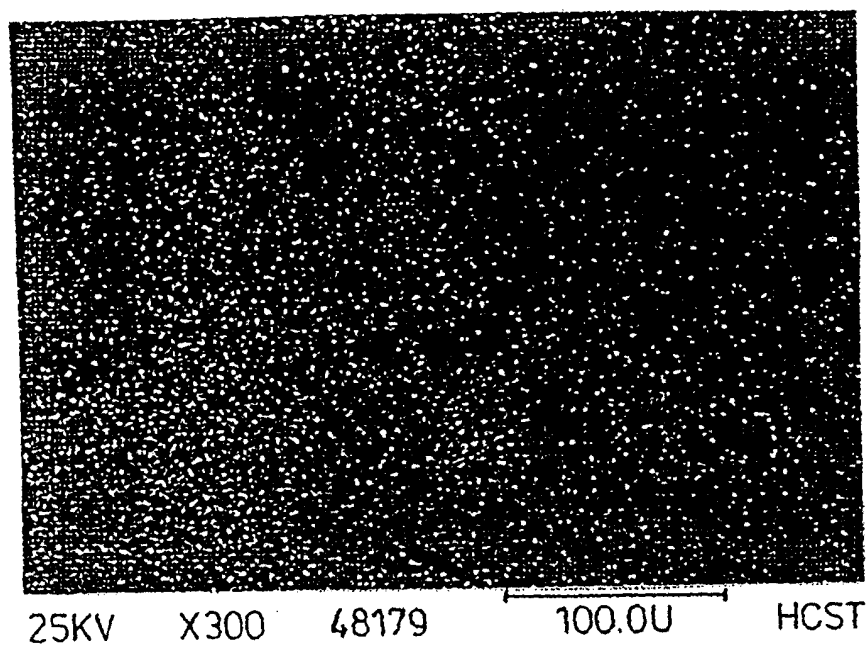


图 11

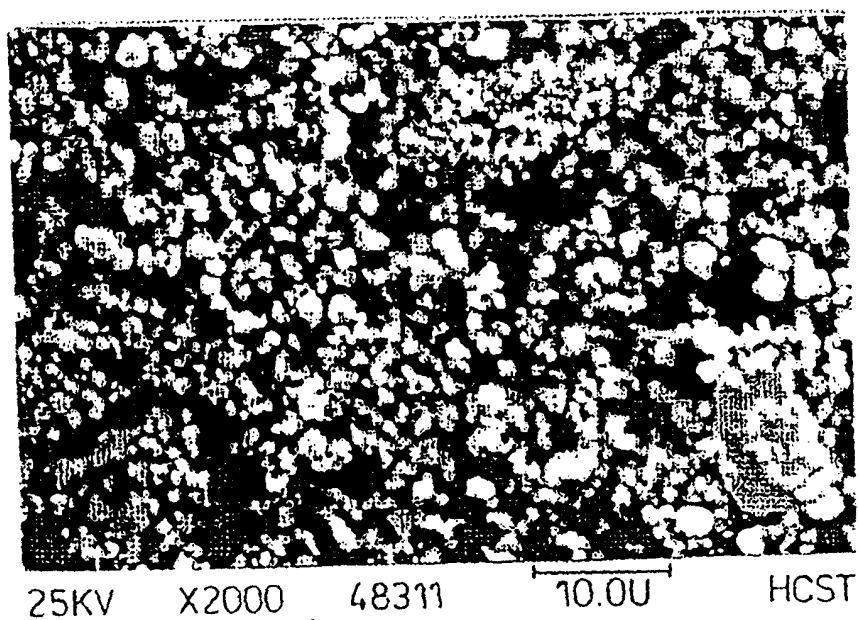


图 12

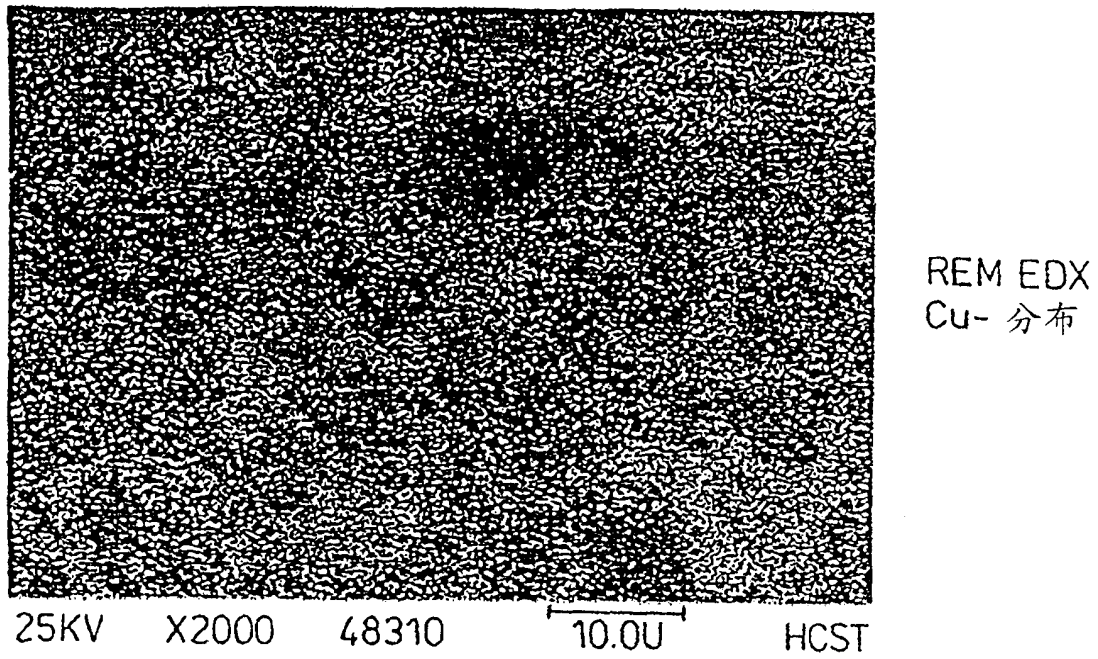


图 13