



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101528961 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200780035001. 8

(22) 申请日 2007. 09. 21

(30) 优先权数据

102006045339. 5 2006. 09. 22 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/060060 2007. 09. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02008/034903 DE 2008. 03. 27

(73) 专利权人 H. C. 施塔克有限公司

地址 德国高斯拉

(72) 发明人 B · 格里斯 L · 帕卡什

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉

(51) Int. Cl.

C22C 29/00 (2006. 01)

C22C 29/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1287577 A, 2001. 03. 14, 权利要求 1.

US 2002029910 A1, 2002. 03. 14, 全文.

CN 1094988 C, 2002. 11. 27, 全文.

审查员 彭梅香

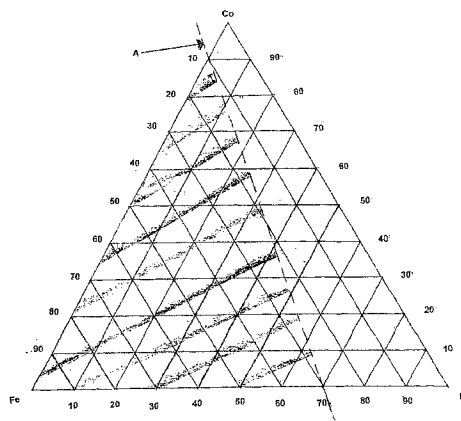
权利要求书2页 说明书18页 附图7页

(54) 发明名称

金属粉末

(57) 摘要

本发明涉及一种适用于生产烧结体的金属粉末混合物。该粉末混合物适合用作硬金属粘合剂, 含有 a) 至少一种选自铁 / 镍、铁 / 钴、铁 / 镍 / 钴和镍 / 钴的预合金粉末; b) 至少一种选自铁、镍和钴的元素粉末或不同于组分 a) 的选自铁 / 镍、铁 / 钴、铁 / 镍 / 钴和镍 / 钴的预合金粉末。



1. 一种基于元素周期表第 4、5 和 6 族金属的碳化物、硼化物、氮化物或碳氮化物生产胶合硬材料混合物的方法,该方法使用 a) 至少一种选自铁 / 镍、铁 / 钴、铁 / 镍 / 钴和镍 / 钴的预合金粉末 ;b) 至少一种选自铁、镍和钴的元素粉末 ;c) 基于元素周期表第 4、5 和 6 族金属的碳化物、硼化物、氮化物或碳氮化物的硬材料粉末,其中组分 a) 和 b) 总共含有不超过 90 重量%的钴和不超过 70 重量%的镍,铁的含量满足以下不等式 :

$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)} \quad ^{\circ}$$

2. 如权利要求 1 所述的生产胶合硬材料混合物的方法,其特征在于,粘合剂的总组成中包含不超过 70 重量%的 Ni 和至少 10 重量%的 Fe,其中铁含量满足以下不等式 :

$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$

使用至少两种粘合剂粉末 a) 和 b), 一种粘合剂粉末中的铁含量低于粘合剂总组成中的铁含量,而另一种粘合剂粉末中的铁含量高于粘合剂总组成中的铁含量,至少一种粘合剂粉末由至少两种选自铁、镍和钴的元素预合金形成。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述组分中镍的总含量等于或小于粉末混合物的 60%。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述两种组分中铁的总含量等于或大于粉末混合物的 5%。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,当钴含量小于 5 重量%时,两种组分中镍的总含量等于或小于粉末混合物的 45 重量%。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,组分 a) 是预合金化金属粉末,组分 b) 是元素粉末,铁、镍和钴的含量之和为所需的粘合剂粉末的总组成。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于, a) 是包含铁 / 镍的预合金粉末, b) 是铁粉末。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,组分 a) 是预合金粉末 FeNi50/50、FeCo50/50 或 FeCoNi40/20/40。

9. 一种可通过权利要求 1-8 中任一项所述制得的胶合硬材料混合物。

10. 一种权利要求 9 所述的胶合硬材料混合物在生产成形制件中的应用。

11. 如权利要求 10 所述的应用,其特征在于,所述成形制件的生产通过烧结进行。

12. 一种成形制件,其包含权利要求 9 所述的烧结的胶合硬材料混合物。

13. 一种可通过对如权利要求 9 所述的胶合硬材料混合物进行烧结制得的成形制件。

14. 一种生产如权利要求 12 或 13 所述的成形制件的方法,其包括以下步骤 :

- 提供第一预合金化金属粉末,
- 提供元素粉末或第二预合金化金属粉末,
- 混合 - 研磨两种组分,得到胶合硬材料混合物,
- 对该胶合硬材料混合物进行压制和烧结,得到由胶合硬材料组成的成形制件。

15. 一种金属粉末混合物,其包含 a) 至少一种选自铁 / 镍、铁 / 钴、铁 / 镍 / 钴和镍 / 钴的预合金粉末 ;b) 至少一种选自铁、镍和钴的元素粉末 ;所述组分 a) 和 b) 总共含有不超过 90 重量%的钴和不超过 70 重量%的镍,铁的含量满足以下不等式 :

$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \bullet 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \bullet 70\%}{(\%Co + \%Ni)} \quad \circ$$

16. 如权利要求 15 所述的金属粉末混合物,其含有有机和 / 或无机添加剂。
17. 如权利要求 15 或 16 所述的金属粉末混合物,其含有作为硬材料的组分 c)。
18. 如权利要求 15 或 16 所述的金属粉末混合物,其是金属粘合剂混合物。
19. 如权利要求 15-18 中任一项所述的金属粉末混合物在生产用于胶合硬材料的金属粘合剂中的应用。

金属粉末

[0001] 作为烧结和复合材料的胶合硬材料 (Cemented hard materials) 由至少两相组成, 即金属粘合剂相和一种或多种硬材料相。可通过金属相和硬相的比例来衡量各种性质, 可通过这种方式设定胶合硬材料所需的性质, 例如强度、硬度、弹性模量等。硬材料相通常由碳化钨组成, 但是依据胶合硬材料工具的应用, 还可包含立方碳化物, 例如碳化钒、碳化锆、碳化钽或碳化铌, 它们相互之间的混合碳化物, 或者与碳化钨以及碳化铬或碳化钼形成的混合碳化物。还可以使用含氮的立方碳化物 (“碳氮化物”), 例如用以影响烧结过程中边界区的相比比例。通常, 胶合硬材料中的粘合剂含量为 5-15 重量%, 但是在具体的应用环境中, 粘合剂的含量也可以低至 3 重量%, 高至 40 重量%。

[0002] 在典型的胶合硬材料中, 金属粘合剂相主要包含钴。由于液相烧结以及在该过程中碳化相发生溶解和沉淀, 烧结后的金属相含有一定比例的溶解的钨和碳, 如果例如碳化铬用作添加剂, 则通常还含有 Cr, 而对于耐腐蚀性胶合硬材料, 则还含有钼。在很少的情况下, 铌或钽也用作添加剂。形成立方碳化物的这些金属在粘合剂中的比例相当低, 这是因为它们的溶解度极低。

[0003] 在烧结状态下, 金属粘合剂相包围硬材料相, 形成邻接的网络, 因此也称为“金属粘合剂”或“粘合剂”。这种结构对胶合硬材料的强度非常重要。

[0004] 为了生产胶合硬材料, 通常在球磨机或粉碎机中, 将钴金属粉末与硬材料粉末在水、醇或丙酮之类的液体中混合并研磨。在此, 钴金属粉末发生形变应变。对这样得到的液体悬浮液进行干燥, 压制所形成的颗粒材料或粉末 (“胶合硬材料混合物”), 形成压制体, 然后进行烧结, 使金属粘合剂至少部分地熔化, 然后, 如果合适, 通过研磨机械加工至最终的尺寸, 以及 / 或者施加涂层。

[0005] 研磨操作需要一些工程支出, 因为该过程产生有害健康的细小粉尘, 或者产生研磨淤浆, 这些表明有一定的损失, 并且为了环保需要进行一些处理, 从而导致成本增加。因此, 需要控制烧结过程中压制体的尺寸变化, 使得尽可能不需要研磨操作。

[0006] 在粉末冶金和陶瓷中, 烧结过程中压制体的尺寸变化称为收缩。通过烧结导致的尺寸变化除以压制体的原始尺寸算出尺寸的线性收缩率 (S_1)。通常该胶合硬材料工业中, 这种线性收缩率的值为 15-23%。该数值取决于许多参数, 例如加入的有机助剂 (例如, 作为压制助剂的石蜡、低分子量聚乙烯或长链脂肪酸的酯或酰胺, 用于在喷雾干燥后稳定颗粒的成膜剂, 例如聚乙二醇或聚乙烯基醇, 或抗氧化剂, 例如羟胺或抗坏血酸)。这些有机助剂也称为有机添加剂。影响收缩及其各向同性性质的其它参数是, 例如, 硬材料粉末的粒度和粒度分布, 混合和研磨条件以及压制体的几何形状。更基本的原因是这些参数和添加剂会影响压制胶合硬材料混合物形成压制体过程中的压实过程。此外, 元素碳或难熔金属粉末用作其它添加剂 (无机添加剂), 以控制烧结过程中的碳含量, 该因素同样会影响收缩和各向同性性质。

[0007] 在工业上标准的轴向压制体的情况中, 由于压实过程中存在内摩擦和壁上的摩擦, 导致压制密度呈各向异性, 通过改变之前所述的一系列参数都无法消除这种各向异性。这些密度各向异性导致在空间的两维或三维维度上发生不同的收缩 (各向异性收缩), 因

而导致烧结件产生应变,甚至破裂,因此,必须尽可能地使该各向异性最小化。通常的经验是,压制过程中的收缩程度越小,致密化能力越好,则从工艺学角度看,能更好地将收缩率控制在理想的公差内,降低收缩的各向异性。再通过对压制材料的合适的设计,则可以生产出具有或接近最终尺寸的烧结部件。对于具有所需最终尺寸的烧结部件而言,研磨操作是多余的。

[0008] 在轴向压制的情况中,经验表明垂直于压制方向与平行于压制方向上的收缩是不同的。但是,对于简单的几何结构,例如立方或具有垂直于压制方向的正方形区域的板,垂直于压制方向的两个方向上的收缩没有很大不同,这样足以确定在垂直于压制方向的两个方向中的一个方向上的收缩率。

[0009] EP 0 937 781 B1 描述了用作粘合剂的钴金属粉末的粒度如何影响在通过单轴压制由粒度小于 1 微米的碳化钨制备钴粘合的胶合硬材料的生产过程中不希望出现的收缩各向异性。希望在压制方向和垂直于压制方向的方向上获得完全相同的收缩(=各向同性收缩),相当于参数 K 的值为 1。K 值低于 1 并且与 1 的差值越大,则收缩的各向异性程度越高。K 值应该至少为 0.988,以避免需要通过研磨操作进行后加工。对于含 20% 钴的胶合硬材料,见诸报告的 K 值为 0.960。

[0010] 可以依据以下方程式由观察到的收缩率 S(%) 计算 K 值,其中 "s" 表示垂直于压制方向, "p" 表示平行于压制方向:

$$[0011] \quad K = \frac{\left(\frac{S_s}{100}\right) + 1}{\left(\frac{S_p}{100}\right) + 1}$$

[0012] 可以依据以下方程式由压制密度和烧结密度计算整体收缩率 Sg(%) :

[0013]

$$Sg = 100 \left(1 - \left(\frac{\text{压制密度}}{\text{烧结密度}} \right)^{\frac{1}{3}} \right)$$

[0014] 整体收缩率不考虑三维方向上的任何差异,认为是空间内三个方向上的平均收缩率。根据可能的压制密度预测收缩率。

[0015] 由于在例如烧结的胶合硬材料研磨过程中产生的碳化钨 / 钴复合物粉尘可能对健康造成危害,以及作为镍或钴生产中的副产物,钴不易得,因此人们相当关注用其它材料代替钴作为粘合剂相。

[0016] 镍基粘合剂已经用作可能的替代品代替钴基金属粘合剂,例如用于耐腐蚀或无磁性类型的胶合硬材料。但是,由于这类胶合硬材料在较高温度下具有低硬度和高延展性,因此不能用于金属的切割加工。

[0017] 因此,含铁和钴的金属粘合剂体系是受关注的重点,已经可以从市场上购得。钴、镍或铁金属粉末之类的元素粉末或预合金粉末常用作原料与硬材料粉末进行混合 - 研磨。预合金粉末表示即使事先作为预合金粉末,在烧结后具有所需的 FeCoNi 比例的粘合剂组合物。

[0018] EP-B-1007751 揭示了含有最多 36% 的用于胶合硬材料应用的 Fe 的胶合硬材料。在此,获得比钴粘合的胶合硬材料更优越的性能,这是因为与钴粘合的胶合硬材料相比,烧

结的胶合硬材料具有稳定的面心立方 (fcc) 粘合剂相,前者尽管也具有 fcc 粘合剂相,但是在烧结后转化为在使用过程中的较低温度下更稳定的六方相。这种相转变造成微结构的变化(也称为加工硬化)以及较差的疲劳性质,而这些情况在稳定的 fcc 粘合剂相的情况中不可能发生。

[0019] EPA-1346074 描述了基于 FeNi 的无钴类型的粘合剂,该粘合剂用于由胶合硬材料制成的带有涂层的切割工具。在此,由于 fcc 粘合剂相在从室温到烧结温度的宽温度范围内的稳定性,没有加工硬化发生。由于不存在钴,所以可以推测,可塑粘合剂的高温性质(热硬度)不能满足特定应用的要求,例如金属车削。

[0020] 从 DE-U-29617040 和 Leo Prakash 的论文 (TH Karlsruhe, 1979) 获知,包含基于 FeCoNi 的粘合剂相的胶合硬材料在烧结后冷却时发生相转变,形成马氏体,该胶合硬材料表现出特别高的热硬度,通常还具有较高的耐磨损性和更佳的耐化学腐蚀性。尽管可以由三元体系 Fe-Co-Ni 的相图估计形成马氏体的区域,但是在烧结后溶解在金属粘合剂中的钨、碳或铬的量在烧结胶合硬材料的两相区域中产生偏移,这是因为这些元素稳定了 fcc 晶格类型。已经发现,由于冷却过程中马氏体转变而产生的由两相组成的包含约 70% 铁、10% 钴和 20% 镍的金属粘合剂相对于某些胶合硬材料应用而言特别耐磨损 (B. Wittman, W. D. Schubert, B. Lux, Euro PM 2002, Lausanne)。

[0021] 从冶金学的角度出发,较佳的是以预合金粉末的形式使用金属粘合剂相中的 FeCoNi 部分,因为已经知道使用元素粉末(例如 Fe、Co 和 Ni 粉末)会导致局部温差以及熔体共晶 Co-W-C、Ni-W-C 和 Fe-W-C 组成位点的局部差异,因而导致过早的局部收缩,烧结的微结构不均一,以及机械应力。因此,在烧结过程中要采取化学均衡措施。

[0022] EP-A-1079950 描述了生产包含合金体系 FeCoNi 的预合金金属粉末的方法。在此,可通过在 300°C -600°C 的温度下氢气的作用使共沉淀的金属复合物或混合氧化物还原,得到金属粉末。或者,还可以通过其它方法生产预合金金属粉末,其中可以通过扩散使金属组分混合,例如混合和加热氧化物。如果在室温下由总组成预先确定的这些粉末的平衡相组成由两相组成,则这些粉末通常含有一定比例的生产后冷却产生的沉淀铁素体相(体心立方, bcc),仍然存在的 fcc 部分(面心立方, fcc)可以是完全或部分亚稳定的。因此,在室温下,合金粉末中待沉淀的 bcc 组分可能是过饱和的,而且即使在室温下也可通过粉末的机械活化促进 bcc 组分的沉淀。由于已知 bcc 相的形变能力较差,并且由于沉淀它们以细分散的形式存在,所以在混合-研磨和干燥后得到的含 bcc 的胶合硬材料粉末难以进行压制。结果与元素金属粉末相比,生坯密度低,发生高各向异性收缩,压制密度对压制压力具有较高的依赖性。尽管有突出的均一性,但是由于工艺加工方面的原因,往往形成两相的预合金化的 FeCoNi 粉末至今还没有被确定用作生产胶合硬材料的原料。因为碳化钨在压制过程中不发生变形,并且只有金属粘合剂相确保压制过程中必需的延展性,在粘合剂含量减少时,上述问题变得更突出。因此,从工艺学角度看,要生产具有以下性质的胶合硬材料是极为困难的:具有马氏体粘合剂状态,形成该状态需要具有极高的铁含量,因而具有高 bcc 含量的预合金粘合剂粉末,以及低粘合剂含量,例如 6%。

[0023] 本发明的目的是利用预合金化的 FeCoNi 合金粉末提供一种烧结的胶合硬材料,该材料包含 FeCoNi 基金属粘合剂,烧结之前具有改善的压制性质,以及可接受的收缩性质;并且提供该材料的生产方法,以及适用于该目的的金属粉末混合物。

[0024] 该目的通过生产胶合硬材料混合物的方法实现,该方法使用 a) 至少一种选自铁/镍、铁/钴、铁/镍/钴和镍/钴的预合金粉末;b) 至少一种选自铁、镍和钴的元素粉末或不同于组分 a) 的选自铁/镍、铁/钴、铁/镍/钴和镍/钴的预合金粉末;c) 硬材料粉末,其中组分 a) 和 b) 的总组成含有不超过 90 重量%的钴和不超过 70 重量%的镍。铁含量优选至少为 10 重量%。

[0025] 本发明的一个优选实施方式是生产如权利要求 1 所述的胶合硬材料混合物的方法,其中粘合剂的总组成包含不超过 90 重量%的 Co、不超过 70 重量%的 Ni 和至少 10 重量%的 Fe,其中铁含量满足以下不等式:

$$[0026] \quad Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$

[0027] (其中 Fe:铁含量,单位为重量%;%Co:钴含量,单位为重量%;%Ni:镍含量,单位为重量%),使用至少两种粘合剂粉末 a) 和 b),一种粘合剂粉末中的铁含量低于粘合剂总组成中的铁含量,而另一种粘合剂粉末中的铁含量高于粘合剂总组成中的铁含量,至少一种粘合剂粉末由至少两种选自铁、镍和钴的元素通过预合金化形成。

[0028] 已经令人惊奇地发现,当使用预合金粉末时,导致致密化性质较差的不是金属粘合剂粉末的 bcc 相的实际比例,而是根据理论预计的且在室温下稳定的 bcc 相的比例,因为很清楚,预合金粘合剂粉末的相转变导致致密化性质较差(并导致相变硬化),所述相变是这些粉末在混合-研磨过程中通过机械诱导发生的,所述粉末包含一定比例的相,这些相在室温下仍处于亚稳态。因此,由理论预计的室温下稳定的 fcc 的比例对于有利的压制和收缩性质是非常重要的。

[0029] 组分 a) 优选是预合金化的金属粉末,组分 b) 优选是元素粉末或具有不同组成的预合金粉末,组分 a) 或 b) 中的一种特别优选具有以下特征:如果完全预合金化,其在室温下稳定的 fcc 相的比例高于粘合剂总组成中的 fcc 相比比例。特别优选的是,组分 a) 或 b) 中的一种中铁的含量低于粘合剂粉末总组成中的铁含量。

[0030] 因此,在各种情况中,另一种组分中铁更丰富,铁、镍和钴的含量之和等于所需的粘合剂总组成(组分 a) 和 b) 的总组成)。

[0031] 因为元素铁、钴和镍的密度和摩尔质量非常相近,在本文中体积百分数(体积%)、摩尔百分数(摩尔%)和重量百分数(重量%)的意义相同。

[0032] 所有组分中镍的总含量优选等于或小于粉末混合物的 70 重量%。

[0033] 当钴含量小于 5 重量%时,组分 a) 和 b) 中镍的总含量优选等于或小于粉末混合物的 45 重量%。

[0034] 在本发明的另一个实施方式中,当钴含量小于 5 重量%时,两种组分 a) 和 b) 中镍的总含量等于或小于粉末混合物的 45 重量%。

[0035] 在本发明的优选实施方式中,a) 是包含铁/镍的预合金粉末,b) 是铁粉末。在本发明的另一个实施方式中,组分 a) 是如 FeNi 50/50、FeCo 50/50 或 FeCoNi40/20/40 之类的预合金粉末。本发明还提供可通过上述方法得到的胶合硬材料混合物。

[0036] 依据本发明的该胶合硬材料混合物可用于生产成形制件,优选通过压制和烧结方法生产成形制件。因此,本发明还提供包含本发明的烧结的金属粉末混合物的成形制件。所述成形制件含有硬材料。另外,本发明提供一种可通过对本发明的胶合硬材料混合物进行

烧结得到的胶合硬材料。

[0037] 本发明还提供一种生产成形制件的方法,包括以下步骤:

[0038] - 提供第一预合金金属粉末,

[0039] - 提供元素粉末或第二预合金化金属粉末,

[0040] - 混合-研磨两种组分,得到胶合硬材料混合物,

[0041] - 对该胶合硬材料混合物进行压制和烧结,得到由胶合硬材料组成的成形制件。

[0042] 生产成形制件的方法如图 6 所示。组分 a) 和 b) 一起称为粘合剂粉末 10,对该粘合剂粉末 10 和硬材料粉末 20(组分 c) 进行混合-研磨操作 100,该操作使用常规的研磨液体 30 进行,所述研磨液体 30 例如是水、己烷、乙醇、丙酮,如果合适,还可以包括有机和/或无机添加剂(添加剂 40),该操作例如在孔磨机(bore mill)或粉碎机中进行。对得到的悬浮液 50 进行干燥,除去研磨液体 90,得到胶合硬材料混合物 60。通过压制操作 120 将该胶合硬材料混合物压制为所需的形状,得到压制体 70。通过常规方法将该压制体烧结,如下文中详细描述(烧结操作 130)。这样得到由胶合硬材料组成的成形制件 90。

[0043] 另外,可以含有常规助剂。这些助剂具体是有机和无机添加剂。

[0044] 有机助剂添加剂是例如作为压制助剂的石蜡、低分子量聚乙烯或长链脂肪酸的酯或酰胺;用于在喷雾干燥后稳定颗粒的成膜剂,例如聚乙二醇或聚乙烯基醇,或抗氧化剂,例如羟胺或抗坏血酸。低分子量有机化合物特别适合作为有机添加剂。如果使用聚合物,则合适的聚合物是具有低上限温度、优选低于 250℃ 的聚合物,例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯,例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯,以及聚乙酸乙烯酯或聚缩醛均聚物或共聚物。以组分 a、b 和 c 的总量为基准计,它们的用量通常为 1-5 重量%。

[0045] 无机添加剂是例如元素碳或难熔金属粉末,其加入是为了在烧结中控制碳平衡,该因素也会影响收缩和各向同性性质。作为难熔金属粉末,可以使用例如钨、铬或钼金属粉末。通常,它们的用量与胶合硬材料中粘合剂总含量的重量之比小于 1 : 5,优选小于 1 : 10。

[0046] 作为碳,可以使用炭黑或石墨。合适的石墨粉末的 BET 表面积通常为 10-30 米²/克,优选为 15-25 米²/克,更优选为 15-20 米²/克。粒度分布为:d50 通常为 2-10 微米,优选为 3-7 微米,d90 通常在 5-15 微米的范围内。

[0047] 本发明的实质是粘合剂组合物在压制过程中存在极小比例的室温下稳定的 bcc 相,所述粘合剂组合物如果完全预合金化,它在室温下将处于 bcc/fcc 两相区域中。这可利用粘合剂的总体组成来实现,所述组成可通过至少两种不同的粉末来设定,其中一种粉末是室温下稳定的 bcc(例如,在室温下稳定的铁粉末或富含铁的组合物,由一种 bcc 相组成),另一种粉末是室温下稳定的 fcc,或者在室温下具有的稳定 fcc 的比例高于假如完全预合金化时总组成中的 fcc 比例。

[0048] 本发明的另一个特征是与完全由元素粉末生产的粘合剂组合物相比,在压制过程中具有极低比例的这种粘合剂组合物的 bcc 相。

[0049] 这通过利用两种不同粉末设定总组成来实现,与使用元素粉末生产胶合硬材料混合物相比,两种粉末中的一种具有较高比例的在室温下稳定的 fcc 相。

[0050] 因此,本发明优选涉及粘合剂(总组成)中 FeCoNi 的组成范围,根据相图,在室

温下为预合金形式时（假设在混合-研磨过程中的温度主要在室温到不超过 80℃ 的范围内），该粘合剂处于两相 bcc（体心立方）/fcc（面心立方）区域，这样就达到了机械活化沉淀 bcc 相的先决条件。因为在高温下 fcc 相更稳定，或者 fcc 的存在区域更大，所以如果该组合物在室温下为两相区域，则通常 FeCoNi 体系中的预合金化金属粉末在室温下含过饱和的 fcc 相，因为通常的生产温度在 400-900℃，所以往往可以在机械作用下沉淀 bcc 相。因此，优选的区域由 fcc/bcc 两相区域与 fcc 区域的边限定。因此，粘合剂的总组成由一种或多种选自第一组的粉末和选自第二组的粉末组成，所述第一组包括预合金化的 FeCoNi、FeNi、CoNi 和 Ni 粉末（比总组成具有更高比例的室温下稳定的 fcc 相，或者甚至达到 100% 的室温下稳定的 fcc，例如 Ni 粉末或 FeNi 15/85），第二组包括稳定的单相 bcc 粉末，以及具有较高比例的室温下稳定的 bcc 相粉末，例如铁粉末、最多含有 90% Co 的 FeCo 粉末、FeNi 82/18 或 FeCoNi 90/5/5。

[0051] 在组成为 FeCoNi 40/20/40 的预合金粉末中，即使在室温下，也已经通过 X 射线衍射惊奇地发现面心立方相，而已经公开的这种组成的相图则显示，对于该组成而言，仅仅只有面心立方相是稳定的。此外，在实施例 1 中混合-研磨之后，面心立方相的比例极高，进一步表明 bcc/fcc 两相区域与 fcc 相的界线上的铁值比文献中记载的更低。

[0052] 当检查在室温下已知的表示三元体系的两相界面体系的二元相图 FeNi（如图 1 所示）和 FeCo（如图 2 所示）时，已经发现公开的相图 FeCoNi（如图 3 所示，来自 Bradley, Bragg 等, J. Iron, Steel Inst. 1940, (142), 第 109-110 页）与 FeCo 相图在 Ni 自由边上吻合（两相区域与 fcc 区域的界线在约 10% Fe 处），但是在 Co 自由边上有很大差异。虽然依据三组分相图，边界体系 FeNi 中两相区域 / fcc 的界线约在 26% Ni 处，在边界体系 FeNi 中则在 70% Ni 处。如果边界体系（FeNi 30/70 和 FeCo 10/90）中的这两点在三元体系中连接，则室温下两相区域 / fcc 之间的界线的接近过程可以以直线绘出，以显示其在三元体系中的接近过程。

[0053] 该过程显示在图 4 中。在该图中，虚线 A 表示界线，虚线 A 左侧的阴影区表示依据本发明的总组成的区域。类似确定的线还有助于选择具有极高的室温下稳定的 fcc 含量的粘合剂粉末。

[0054] 有趣的是，依据这样得到的界线，可以得出组成 FeCoNi 40/20/40 必须以两相存在。因此，本发明优选在满足以下条件的粘合剂总 FeCoNi 组成下进行： $\text{Co} \leq 90\%$ ， $\text{Ni} \leq 70\%$ ，以及下式

$$[0055] \quad Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \bullet 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \bullet 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$

[0056] 该不等式以数学的方式描述了图 4 中的界线 A。

[0057] 铁粉末优选用作组分 b) 中的元素粉末，但是也可以使用富含铁的合金粉末。从相图中可以推导出，在室温下稳定的 bcc 粉末的该优选区域满足条件“ $\text{Ni} \leq 10\%$ ”和“ $\text{Co} \leq 70\%$ ”。还可以使用任何满足以下条件的富含铁的预合金粉末，即它比作为预合金粉末的总组成具有更高比例的室温下稳定的 bcc 相。

[0058] 由使用的元素或合金粉末的化学组成计算粘合剂的总组成，仅仅考虑使用的粉末的金属含量，而不考虑氧、氮、碳或任何本身属有机物的钝化剂（例如蜡、聚合物或抗氧化剂，例如抗坏血酸）的含量。特别对于商购羰基铁粉末，必须考虑上述情况，在该羰基铁粉

末中碳和氮的含量都超过 1 重量%。然而,它们被称为元素粉末。依据本发明,元素铜、锌或锡优选都不超过痕量,即含量都不超过 1000ppm。

[0059] 令人惊奇的是,在文献中没有以下信息:在 FeCoNi 粘合的胶合硬材料的情况中,如何控制材料的收缩或各向异性,但是这些信息是控制工业生产制件使其符合或非常接近最终的尺寸的重要参数。

[0060] 组分 a) 是预合金粉末。预合金粉末的生产在原理上是本领域技术人员已知的,其描述见例如 EP-A 1079950 和 EP-A-865511,其通过参考结合于此。可通过在 300°C -600°C 的温度下氢气的作用使共沉淀的金属复合物或混合氧化物还原为金属粉末来生产这些预合金粉末。或者,还可以通过其它方法生产预合金化金属粉末,其中可以通过扩散使金属组分混合,例如混合和加热氧化物。也可以采用其它还原气体在合适的温度下实现还原。这些方法是本领域技术人员已知的,或者可通过少量合适的试验实现。

[0061] 通过混合和熔化元素粉末,然后使熔体雾化得到的粉末被不恰当地称为预合金化粉末(例如雾化预合金),目前这在文献中也是已知的。这种粉末显然不包括在本发明使用的术语“预合金粉末”的范围内,它们的性质有很大不同。

[0062] 为了生产本发明使用的预合金化金属粉末,将含合适比例的所需金属的金属盐的水溶液例如羧酸、氢氧化物、碳酸盐或碱式碳酸盐的水溶液混合。所述金属盐优选是铁、钴或镍的硝酸盐、硫酸盐或卤化物(特别是氯化物)。这样形成不溶的金属化合物,它们从溶液中沉淀,可以过滤除去。沉淀产物由金属的氢氧化物、碳酸盐或草酸盐组成。该沉淀产物可任选地在含氧气氛中在 200-1000°C 的温度下进行热分解(焙烧)。该沉淀产物在沉淀和干燥或焙烧步骤后,可以在 300-1000°C 的温度下在氢气气氛下还原为预合金化金属粉末。组分 a) 即预合金粉末包含至少两种选自铁、镍和钴的金属。组分 a) 中预合金粉末的例子是:Co : Ni 的比例为在 0-200 以内的任何值的预合金 CoNi 粉末,包括含有最多 10% Fe 的预合金粉末,含有最多 30% Fe 的 FeNi 粉末,FeNi 50/50。组分 b) 的例子是 FeCo 50/50、FeCo 20/80、FeCoNi 90/5/5、FeNi 95/5。

[0063] 组分 b) 是选自铁、镍和钴的元素粉末,或者其它预合金粉末。在本发明的一个实施方式中,组分 b) 是选自不同于组分 a) 的铁/镍、铁/钴、铁/镍/钴和镍/钴的预合金粉末。

[0064] 组分 a) 和 b) 的总组成中优选含有至少 10 重量%的铁和不超过 70 重量%的镍。两种组分 a) 和 b) 的室温下稳定的 fcc 相的比例优选是不同的,并且高于相互完全预合金化时得到粘合剂总组成中组分 a) 和 b) 的 fcc 相的比例。含有不超过 90% 的钴也是有利的。

[0065] 组分 a) 或 b) 也可以由具有不同组成的组分组成,这样,所用的粘合剂粉末的数量理论上不受限制。在此,依据本发明进行粘合剂粉末的选择,即室温下稳定的 fcc 相的比例高于作为预合金粉末的总组成中 fcc 相的比例。

[0066] 在本发明的另一个实施方式中,依据本发明的组分 b) 是常规铁粉末,或者组分 b) 是例如用于粉末冶金学应用的常规镍金属粉末,或者组分 b) 是常规钴粉末。在此情况中,组分 b) 优选是常规铁或镍粉末。

[0067] 这些粉末是具有基本上呈球形、不规则形状或碎片形状颗粒的粉末,例如 PCT/EP2004/00736 的图 1 所显示的。这些金属粉末是元素粉末,即这些粉末主要由一种金

属（优选纯金属）组成。该粉末可含有正常的杂质。这些粉末是本领域技术人员已知的，可以商购。生产这些粉末的许多冶金学或化学方法是已知的。如果要生产细小的粉末，则已知的方法通常从金属熔化开始。机械粗粉碎和细粉碎金属或合金也常用于生产“常规粉末”，但是导致粉末颗粒的非球形形态。如果基本起作用，则该方法是非常简单且经济地生产粉末的方法。（W. Schatt, K. P. Wieters, “粉末冶金－加工和材料（Powder Metallurgy-Processing and Materials）”，EPMA 欧洲粉末冶金协会（EPMA European Powder Metallurgy Association），1997, 5-10）。颗粒的形态还主要由雾化的类型决定。

[0068] 预合金粉末是包含点烧结的（point-sintered）初级颗粒的粉末，因此具有内部孔隙，因而可以在混合－研磨过程中粉碎，如 WO 00/23631 A1，第 1 页，第 26-30 行中所述的。另一方面，由熔体雾化的金属粉末也不适用于所揭示的方法，因为它们不具有内部孔隙。在上述生产胶合硬材料混合物的混合－研磨方法中，当使用雾化的金属粉末时，不发生碎化，而是发生粉末颗粒的延展性变形，导致在烧结的胶合硬材料中产生微结构缺陷。不含任何硬材料的“粘合剂穴”是已知的，这些粘合剂穴是具有高纵横比的变形金属颗粒形成的细长孔，形成过程包括金属颗粒在液相烧结过程中熔化，然后在毛细管力的作用下被周围的硬材料粉末吸收，从而留下具有变形金属颗粒形状的孔。因为这些原因，通过氧化物或草酸盐的氢还原生产的点烧结的钴金属粉末优选用于胶合硬材料的生产。尽管雾化的钴金属粉末不难生产，但是由于上述问题，它们还没有被认可用于生产胶合硬材料混合物。

[0069] 除了通过雾化生产用于粉末冶金学应用的常规元素粉末外，还常使用其它单级金属冶金学方法，例如“熔融纺丝”，即将熔体浇铸到冷却的辊筒上形成薄的、通常容易破裂的带，或“坩埚熔化提取”，即将冷却的、成形的、快速旋转的辊筒浸入金属熔体中形成颗粒或纤维。

[0070] 既适用于粉末冶金学应用中使用的常规元素粉末，也适用于生产本发明的胶合硬材料混合物的其它生产方法是利用金属氧化物或金属盐还原的化学途径（W. Schatt, K. P. Wieters, “粉末冶金－加工和材料（Powder Metallurgy-Processing and Materials）”，EPMA 欧洲粉末冶金协会（EPMA European Powder Metallurgy Association），1997, 23-30），所以该方法的过程（除了使用的原料金属外）与生产组分 a) 的过程完全相同。还可以通过金属气化和冷凝方法的组合以及通过气相反应生产粒度低于 1 微米的极细小的颗粒（W. Schatt, K. P. Wieters, “粉末冶金－加工和材料（Powder Metallurgy-Processing and Materials）”，EPMA 欧洲粉末冶金协会（EPMA European Powder Metallurgy Association），1997, 39-41）。

[0071] 生产铁、镍和 FeNi 粉末的已知工业方法是其中金属羰基化物发生热分解的羰基法。在此，粒度为 0.3-10 微米，粒度小于 5 微米的粉末通常适用于胶合硬材料的生产，例如从德国巴斯夫公司（BASF AG, Germany）购得的 CM 型羰基铁粉末。

[0072] 组分 c)，即硬材料粉末原则上是本领域技术人员已知的，可以商购。例如，这些硬材料粉末是元素周期表第 4、5 和 6 族金属的碳化物、硼化物、氮化物粉末。依据本发明的粉末混合物中的硬材料粉末特别优选是元素周期表第 4、5 和 6 族元素的碳化物、硼化物和氮化物；特别是元素钼、钨、铬、钨、钒、钽、铌、锆的碳化物、硼化物和氮化物。较佳地，硬材料优选是氮化钛、硼化钛、氮化硼、碳化钛、碳化铬或碳化钨。上述一种或多种化合物可用作硬材料粉末。

[0073] 通常,组分 c),即硬材料粉末的用量为使得组分 a) 和 b) : 组分 c) 为 1 : 100 至 100 : 1,或 1 : 10 至 10 : 1,或 1 : 2 至 2 : 1,或 1 : 1。如果硬材料是碳化钨、氮化硼或氮化钛,则该比例优选为 3 : 1 至 1 : 100,或 1 : 1 至 1 : 10,或 1 : 2 至 1 : 7,或 1 : 3 至 1 : 6.3。

[0074] 在本发明的另一个实施方式中,硬材料的用量优选为使得该比例为 3 : 1 至 1 : 100,或 1 : 1 至 1 : 10,或 1 : 2 至 1 : 7,或 1 : 3 至 1 : 6.3。

[0075] 在本发明的另一个实施方式中,胶合硬材料混合物是组分 a) 和 b) 与组分 c) 的混合物,前提是组分 I 与组分 III 的比例为 3 : 1 至 1 : 100,或 1 : 1 至 1 : 10,或 1 : 2 至 1 : 7,或 1 : 3 至 1 : 6.3。在用于本发明的方法之前,平均粒度通常为 0.1 微米至 100 微米。

[0076] 作为其它组分,依据本发明的胶合硬材料混合物可含有普通的有机和无机添加剂,例如上述有机成膜粘合剂。

[0077] 组分 a) (即预合金粉末) 和组分 b) (即元素粉末或另一种预合金粉末) 一起构成用于组分 c) (即硬材料) 的所需的粘合剂金属的组成(“总组成”)。在此,组分 a) 和 b) 共含有至少 10 重量%的铁,镍含量不超过 70 重量%,钴含量优选不超过 90 重量%。另外,特别优选的是两种组分 a) 和 b) 的总组成中铁含量满足以下不等式:

$$[0078] \quad Fe \geq 100 \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$

[0079] (其中 Fe : 铁含量,单位为重量%; % Co : 钴含量,单位为重量%; % Ni : 镍含量,单位为重量%)。

[0080] 组分 a) 和 b) 中镍的总含量优选等于或小于 70 重量%。

[0081] 在本发明的另一个实施方式中,当钴含量小于 5 重量%时,两种组分 a) 和 b) 中镍的总含量等于或小于粉末混合物的 45 重量%。

[0082] 在本发明的另一个实施方式中,组分 a) 是包含铁和镍的预合金粉末,组分 b) 是由铁组成的常规元素粉末。

[0083] 在本发明的另一个实施方式中,组分 a) 是选自 FeNi 50/50 和 FeCoNi 40/20/40 的预合金粉末或镍金属粉末。在此,预合金粉末的成分用元素缩写表示,数字表示以重量百分数计的相应的金属的量。在此情况中,组分 b) 优选是常规铁粉末或组成为 FeCo 50/50、FeCoNi 90/5/5 或 FeNi 90/10 的预合金粉末。

[0084] 依据本发明,所述胶合硬材料混合物用于通过烧结生产成形制件。为此目的,对胶合硬材料混合物进行压制和烧结。可通过粉末冶金工艺中已知的方法加工本发明的胶合硬材料混合物,形成生坯体,然后在 1220-1600°C 范围内的温度下烧结 0.1-20 小时,出现液体金属粘合剂相。如果存在有机添加剂,则在烧结之前必须先除去生坯体中的粘合剂,该处理通过例如加热到 200-450°C 的温度来实现,但是也可以采用其它方法。

[0085] 烧结优选在惰性或还原气氛中或减压条件下进行。作为惰性气体,可以使用稀有气体,例如氦气或氩气,在一些情况中也可以使用氮气,可以使用的还原气体是氢气或氢气与氮气、稀有气体的混合物。有时还可以使用烃。

[0086] 整个烧结周期的设置对于胶合硬材料的机械性质非常重要,但是如果烧结过程中的致密化接近理论值,则这种设置对收缩并不重要。

[0087] 下文将通过实施例说明本发明。所有实施例都描述了具有相同的粘合剂标称组成和总组成的胶合硬材料。在粘合剂含量为 20% 时的烧结密度为 13.1 ± 0.1 克 / 厘米³, 则可以使用该平均值计算整体收缩率, 这样, 实施例的比较更容易进行。各烧结件按金相学方法制备以用于检测, 孔隙率优于依据 ISO 4505 的 A02 B02。

[0088] 对比例 1

[0089] 作为金属粘合剂粉末, 使用预合金化金属粉末 FeCoNi 70/10/20 Amperit®MAP HM, 来自德国 H. C. 施塔克有限公司 (H. C. Starck GmbH, Germany), 该粉末具有以下性质:

[0090] 铁 69.7 重量%, 钴 10.3 重量%, 镍 19.5 重量%, 氧 0.51 重量%, 碳 0.0242 重量%, FSSS 2.86 微米。

[0091] 通过 X 射线衍射分析检测该粉末。主 fcc 和 bcc 反射的高度比为 $bcc/fcc = 3.45$ 。由此可以估计 bcc 含量约为 78 体积%。

[0092] 在球磨机 (容量: 2 升) 中, 使用 5 千克直径为 15 毫米的胶合硬材料球, 以 63rpm 的转速将 100 克粘合剂金属粉末与 400 克 WC (FSSS 0.6 (ASTM B330), 级别 WC DS 60, 制造商 H. C. 施塔克公司) 和 2.13 克炭黑 (比表面积: $9.6 \text{ 米}^2/\text{克}$) 在 570 毫升乙醇和 30 毫升水中混合 - 研磨 14 小时。通过机械方法分离除去胶合硬材料球, 将得到的悬浮液在玻璃烧瓶中边旋转边在 65°C 和 175 毫巴的绝对压力下加热, 以通过蒸馏分离除去研磨液体。这样得到胶合硬材料粉末, 该粉末通过 400 微米的筛子过筛。依据 X 射线衍射分析测定的主 bcc/fcc 反射的高度比为 14.3, 即 bcc 的比例约为 94 体积%, fcc 的比例约为 6 体积%。由此结果, 可以假定 FeCoNi 70/10/20 的室温下稳定的 fcc 相的比例不超过 6 体积%。

[0093] 用固定下冲杆在 100、150 和 200 兆帕的压力下对胶合硬材料粉末进行单轴压制, 测定压制体的密度, 压制体在减压下在 1400°C 烧结 1 小时。下表显示了这样得到的结果:

[0094]

压制压力 (兆帕)	100	150	200
压制密度 (克 / 厘米 ³)	6.01	6.25	6.45
整体收缩率 (由压制密度和烧结密度计算, %)	22.87	21.86	21.04

[0095] 本发明人推测, 相组成的变化是由于室温下完全预合金化的粘合剂粉末中面心立方相过饱和, 以及由于混合 - 研磨过程中机械作用导致从 fcc 到 bcc 的转变速率加快。

[0096] 对比例 2

[0097] 使用以下元素金属粉末代替预合金粘合剂粉末重复对比例 1):

[0098]

量	元素	制造商	FSSS*	依据 X 射线衍射分析确定的相组成
70 克	铁	巴斯夫 (BASF, D)	2.47	纯 bcc

10 克	钴	尤尼科 (Umicore, B)	0.9	六方：fcc 1：25
20 克	镍	伊科专业公司 (Inco Specialities, GB)	2.8	纯 fcc

[0099] *ASTM B330

[0100] 由于元素粉末含有一定量的碳,所有炭黑的加入量必须减少到 0.84 克,以获得与对比例 1 相同的碳含量。因为只有 Ni 粉末在室温下是稳定的 fcc, Co 粉末主要是六方相,所以使用的粘合剂粉末中 fcc 相的重量比例为 20.67%;相反,在室温下稳定的 fcc 的比例为 20%,这是因为钴金属粉末中的 fcc 部分在室温下是亚稳态的,而铁在室温下是 bcc,钴是稳定的六方相。

[0101] 得到以下结果：

[0102]

压制压力 (兆帕)	100	150	200
压制密度 (克 / 厘米 ³)	6.28	6.47	6.59
整体收缩率 (由压制密度和烧结密度计算, %)	21.74	20.95	20.47

[0103] 对比例 3

[0104] a) 重复对比例 1),但是 0.71 克 BET 表面积为 20 米²/克、d50 为 3.3 微米、d90 为 6.5 微米的石墨粉末作为内部润滑剂加入,炭黑的加入量减少相同的量。得到的结果示于下表中：

[0105]

压制压力 (兆帕)	100	150	200
压制密度 (克 / 厘米 ³)	6.27	6.49	6.68
整体收缩率 (由压制密度和烧结密度计算, %)	21.78	20.87	20.11

[0106] 对比例 1 和 2 的比较显示,使用完全预合金化的粘合剂粉末得到的生坯密度与使用单独的粉末得到的生坯密度相当。

[0107] b) 以下对比例 3b 的过程与对比例 3a 中相同,但是使用 BET 表面积为 14.2 米²/克、d50 为 6 微米、d90 为 12 微米的石墨粉末：

[0108]

压制压力 (兆帕)	100	150	200
压制密度 (克 / 厘米 ³)	6.52	6.8	6.94

整体收缩率（由压制密度和烧结密度计算，%）	20.83	19.72	19.17
-----------------------	-------	-------	-------

[0109] 实施例 4

[0110] 重复对比例 1,但是加入以下量的预合金粘合剂粉末或 Fe 金属粉末代替前面的预合金粘合剂粉末：

[0111]

量	制造商	FSSS*	依据 X 射线衍射分析确定的相组成
40 克 FeNi 50/50	H. C. 施塔克	2.01	纯 fcc
20 克 FeCo 50/50	H. C. 施塔克	1.26	纯 bcc
40 克 Fe 粉末	巴斯夫	2.47	纯 bcc

[0112] *ASTM B330

[0113] 炭黑的加入量为 1.94 克,以使得该配方的碳含量与对比例 1 中相同。假设室温下 fcc 含量应该大致如下,并且如下所述计算:依据 FeNi 相图, FeNi 50/50 在室温下是不稳定的,反混形成 FeNi 90/10 和 FeNi 30/70。两种反混产物的比例为 1/3 的 FeNi 90/10 和 2/3 的 FeNi 30/70。这意味着 FeNi 50/50 中室温下稳定的 fcc 相的比例为 2/3。FeCo 50/50 和 Fe 是室温下稳定的 bcc。因此,以总组成为基准计,室温下稳定的 fcc 相的比例为 $2/3 \times 40\% = 26.7\%$ 。

[0114] 结果总结在下表中：

[0115]

压制压力（兆帕）	100	150	200
压制密度（克 / 厘米 ³ ）	7.19	7.33	7.44
整体收缩率（由压制密度和烧结密度计算，%）	18.12	17.6	17.19

[0116] 实施例 5

[0117] 重复对比例 1,但是加入以下量的预合金粘合剂粉末或 Fe 粉末代替前面的预合金粘合剂粉末：

[0118]

量	制造商	FSSS*	依据 X 射线衍射分析确定的相组成
---	-----	-------	-------------------

50 克 FeCoNi 40/20/40	H.C. 施塔克	0.96	Bcc/fcc = 0.77, fcc = 56.5 重量%
50 克 Fe 粉末	巴斯夫	2.47	纯 bcc

[0119] *ASTM B330

[0120] 炭黑的加入量为 2.03 克,以使得该配方的碳含量与对比例 1 中相同。Fcc 相的总比例为 $0.5 \times 56.3\% = 28.3\%$ 。混合-研磨后预合金粘合剂部分中可视为在室温下稳定的 fcc 相所占的比例难以预测,因为室温下该合金组成的 FeCoNi 相图是未知的,但是应该明显低于 50%,这是因为 FeCoNi 40/20/40 原料粉末在低于约 500℃ 的温度下沉淀 bcc 相。因此,粘合剂中在室温下稳定的 fcc 相的比例应该小于 25%。

[0121] 得到的结果总结在下表中:

[0122]

压制压力 (兆帕)	100	150	200
压制密度 (克 / 厘米 ³)	6.76	6.93	7.06
整体收缩率 (由压制密度和烧结密度计算, %)	19.79	19.12	18.62

[0123] 实施例 1-5 的结果如图 1 所示。可以看出,当使用的所有金属粉末作为单相是稳定的,并且室温下稳定的 fcc 的比例很高时,生坯密度最高且整体收缩率最低。

[0124] 对比例 6

[0125] 重复对比例 2。一部分胶合硬材料粉末在干燥后直接压制,另一部分如 WO 2004 014586 中所述用 2 重量份石蜡 (每 98 重量份胶合硬材料粉末) 进行浸渍处理 (infiltrate),以获得均匀的蜡分布。“上蜡”和“不上蜡”的结果比较见下表中。对于“上蜡”的压制密度值,压制密度的测量值乘以因数 0.98,这是因为在烧结过程中蜡被清除。

[0126] 由这些结果可以得出,使用压制助剂对于压制密度和由此确定的整体收缩率而言无影响,但是垂直于压制方向和平行于压制方向上观察到的收缩率之间的差异从不上蜡情况中的约 1 个百分点下降到上蜡情况中的 0.6-0.8 个百分点。因此,压制助剂仅仅调节了不利的收缩各向异性。在烧结过程中使用元素粉末的缺点仍然存在。

[0127]

压制压力 (兆帕)	100	150	200
压制密度 (克 / 厘米 ³)			
上蜡	6.47	6.64	6.76
不上蜡	6.48	6.63	6.74

整体收缩率（由压制密度和烧结密度计算，%）			
上蜡	20.95	20.27	19.79
不上蜡	20.92	20.31	19.87
测量的收缩率（%）			
垂直于压制方向			
上蜡	20.29	19.77	19.15
不上蜡	20.56	20.04	19.64
平行于压制方向			
上蜡	20.88	20.39	19.95
不上蜡	21.50	21.10	20.59
K 值			
上蜡	0.995	0.995	0.993
不上蜡	0.992	0.994	0.992

[0128] 对比例 7

[0129] 来自对比例 1 的胶合硬材料粉末用石蜡浸渍，使得含量为 2%。根据蜡含量校正的压制密度为 5.99 (100 兆帕)、6.39 (150 兆帕) 和 6.61 (200 兆帕)。与对比例 1 的比较说明添加蜡后生坯密度只有略微提高。

[0130] 从对比例 6 和对比例 7 的结果可以推出，压制时的整体致密化性质主要由混合 - 研磨后的粘合剂金属粉末的相状态决定，加入润滑剂仅起到次要的作用。

[0131] 实施例 8(a) 依据本发明)

[0132] 按照上述实施例中类似的方式，生产、压制和烧结含有 6 重量% FeCoNi70/10/20 粘合剂的三种胶合硬材料混合物。烧结温度为 1500℃。粘合剂的配方不同：

[0133] a) 由重量比为 1 : 2 : 2 的 FeCo 50/50、FeNi 50/50 和 Fe 粉末组成，

[0134] b) 由完全预合金的 FeCoNi 70/10/20 组成，

[0135] c) 由元素粉末组成，

[0136] 烧结密度为 14.80 克 / 厘米³ +/- 0.03，但是配方 b) 具有孔隙，因此烧结密度仅为 14.54 克 / 厘米³。

[0137] 含 6% 粘合剂的三种配方的生坯密度和收缩率的差异并不明显, 仅为 20%, 这是因为对于压制力而言粘合剂的比例本身不那么重要。

[0138] 与配方 c) 比较, 配方 a) 表现出更低的收缩各向异性。

[0139] 配方 b) 不能烧结到高密度, 这表明生坯密度的均一性差, 证明在压制过程中存在极高的内摩擦。因此, 不能估计收缩值。

[0140] 结果总结在下表中 (在各情况中, a-c 依次如下) :

[0141]

压制密度 (兆帕)	100	150	200
生坯密度 克 / 厘米 ³			
a)	7. 50	7. 63	7. 79
b)	7. 35	7. 63	7. 79
c)	7. 31	7. 51	7. 66
整体收缩率 (由压制密度和烧结密度计算, %)			
a)	20. 27	19. 82	19. 26
b)	20. 81	20. 13	19. 64
c)	20. 95	20. 24	19. 71
测量的收缩率 (%)			

[0142]

垂直于压制方向			
a)	20. 59	19. 82	19. 26
b)	20. 20*	20. 13*	19. 64*
c)	20. 53	20. 24	19. 71
平行于压制方向			
a)	20. 36	19. 79	19. 42

b)	20.45*	19.93*	19.57*
c)	21.25	20.52	19.97
K 值			
a)	1.002	1.000	0.999
b)	0.998*	1.002*	1.001*
c)	0.994	0.998	0.998

[0143] * 由于存在孔隙而无法估计

[0144] 实施例 9-12 (部分依据本发明)

[0145] 来自对比例 1 和 2 以及实施例 4 和 5 (对比例 9 和 10, 实施例 11 和 12) 的胶合硬材料粉末同样进行压制, 测量压制体, 在减压下在 1410℃ 进行烧结。测量压制体, 确定平行和垂直于压制方向的尺寸, 然后借助压制状态的尺寸测量这两个方向上的收缩率。

[0146]

压制压力 :	100 兆帕	150 兆帕	200 兆帕
胶合硬材料粉末 :			
来自对比例 1 (不依据本发明)			
垂直方向上的收缩率 (%)	19.64	18.76	17.94
平行方向上的收缩率 (%)	27.23	26.24	24.93
K 值	0.940	0.941	0.944
来自对比例 2 (不依据本发明)			

[0147]

垂直方向上的收缩率 (%)	20.56	20.04	19.64
平行方向上的收缩率 (%)	21.5	21.1	20.59
K 值	0.992	0.991	0.992
来自实施例 4 (依据本发明)			

垂直方向上的收缩率 (%)	18.3	17.9	17.31
平行方向上的收缩率 (%)	19.1	18.6	18.32
K 值	0.993	0.994	0.992
来自实施例 5 (依据本发明)			
垂直方向上的收缩率 (%)	20	19.21	18.8
平行方向上的收缩率 (%)	20.23	19.81	19.46
K 值	0.998	0.995	0.994

[0148] 实施例 9-12 的结果特别清楚地说明了本发明的主题。与使用元素粉末的实施方式相比,依据本发明的两个实施方式表现出明显较低的收缩率以及较高的 K 值。完全预合金化的粉末给出在高收缩率下小得多的 K 值,甚至低于含有 20% 钴的胶合硬材料的 K 值。依据本发明和用元素粉末得到的 K 值高于 EP0 937 781 B1 中报告的 0.988,因此,可以推知这三种胶合硬材料混合物适用于生产烧结的胶合硬材料部件而不需要后加工。依据本发明的两种实施方式还比使用纯元素粉末提供更低的整体收缩率,这有助于生产具有所需最终尺寸的烧结体,证实了预合金粉末在烧结中的优势。

[0149] 总结实施例的结果,这些结果首先令人惊奇地清楚表明,尽管石蜡常在胶合硬材料工业中用作润滑剂改善生坯密度和收缩率,但是却不增加 K 值。这种现象可以作如下解释:润滑剂有助于压制过程中颗粒相互之间的旋转或移动,但是本身不能辅助金属粘合剂颗粒的形变,而这种形变也是必需的。

[0150] 这些实施例还显示,粘合剂的合金状态是影响收缩率和 K 值的主要因素。随着粘合剂含量增加,这种影响更明显。在粘合剂含量为 6% 时,这种影响较小,这证实了粘合剂的作用是决定性的假设。因此,粘合剂颗粒的形变能力也是决定性的。

[0151] 同样清楚的是,据推测在预合金粉末与碳化钨混合-研磨过程中由于沉淀过程或相转变的机械作用而导致的相转变或沉淀,导致在压制过程中由于形变能力的破坏而实现致密化的难度增加。因为体心立方相的比例增加,可以推测会在机械作用下发生沉淀硬化。另外,已经知道体心立方金属合金比相心立方 (phase-centered cubic) 合金更不容易发生形变,因为前者具有更少的晶体滑动面。生坯密度随着室温下稳定的 fcc 相的比例增加而不成比例地增加。该结果显示在图 5 中。

[0152] 实施例 13

[0153] 利用类似于上述实施例的方法,使用具有相同的总组成 (Fe 85 重量%, Ni15 重量%) 的三种不同的粘合剂金属粉末与 FSSS 值为 0.6 微米的碳化钨粉末 (WC) 生产三种胶合硬材料粉末,各含有 90 重量%的碳化物,不含有其它有机或无机添加剂:

[0154] a) 使用纯铁和镍粉末 (不依据本发明,室温下稳定的 fcc 相的比例 = 15%,因为只有镍在室温下是稳定的 fcc)

[0155] b) 使用完全预合金化的合金粉末 (不依据本发明),其包含实际上完全的 bcc 相

[0156] c) 使用预合金化的 FeNi 50/50 和铁粉末 (依据本发明)。在此估计室温下稳定的相的比例如下:依据杠杆原理,从图 4 可以预计对于 FeNi 50/50,室温下稳定的 fcc 相与 bcc 相的比值必定为 2.5 : 1,这样给出比例为 71.4%。另一方面,因为在粘合剂金属配方中存在 30% 的 FeNi 50/50 粉末,所以室温下稳定的 fcc 相的比例为 $0.3 \times 71.4\% = 21.4\%$ 。

[0157] 其它步骤如上述实施例中所述,但是烧结在 1420°C 和减压的条件下进行 45 分钟。得到的胶合硬材料粉末不加入蜡就这样使用。

[0158] 图 7 显示了在粘合剂金属粉末处于合金状态下,在与压制方向垂直和平行的方向上,收缩率与压制压力之间的关系。当使用元素粉末时,实际上得到完全各向同性:线条实际上吻合。对于完全预合金化的粘合剂金属粉末,观察到预期的极高的收缩各向异性,在平行于压制方向的方向上发现明显更强的收缩。在 c) 依据本发明的情况中 ("FeNi 50/50+Fe"),与 a) 相比收缩率明显减小,各向异性达到工业生产上可接受的要求 (在 150 兆帕 K 值为 0.9937)。

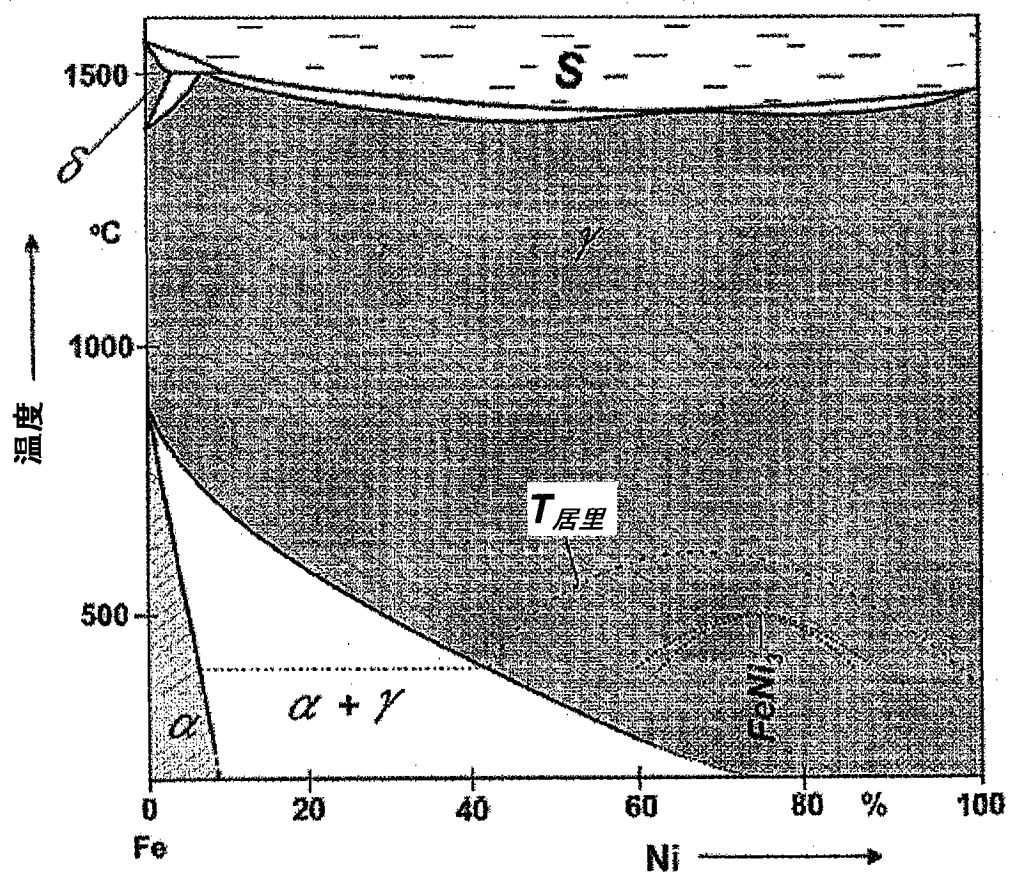


图 1

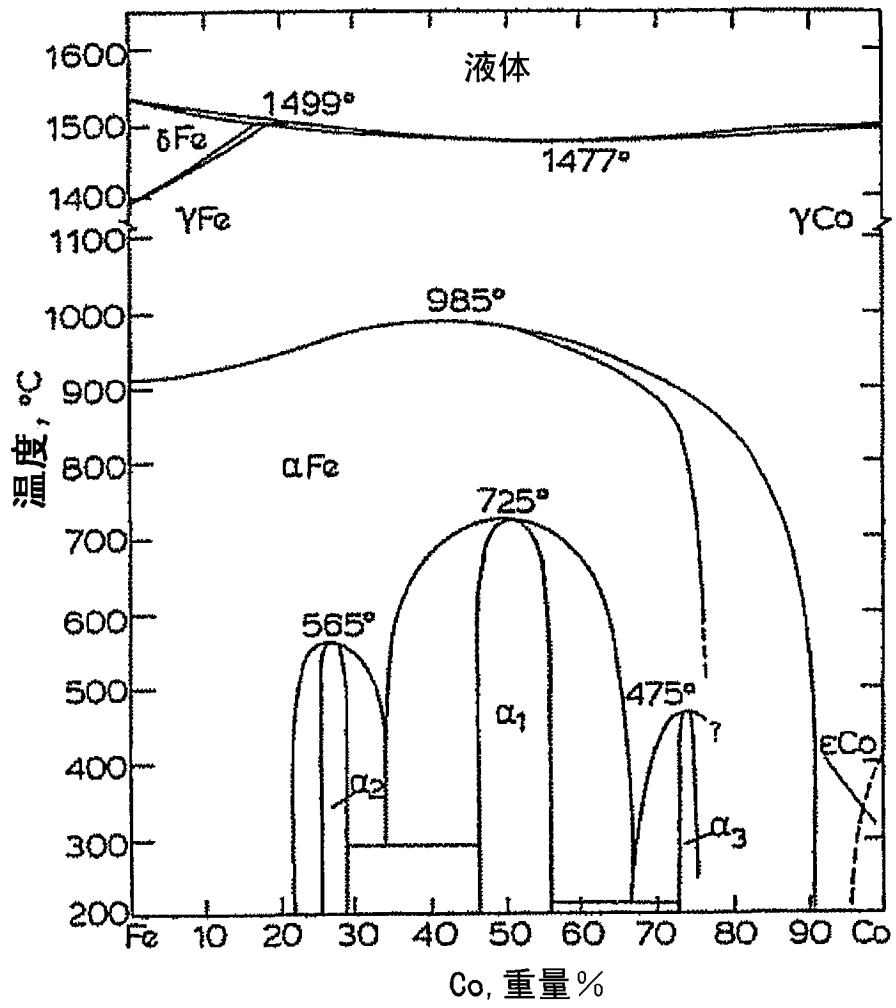


图 2

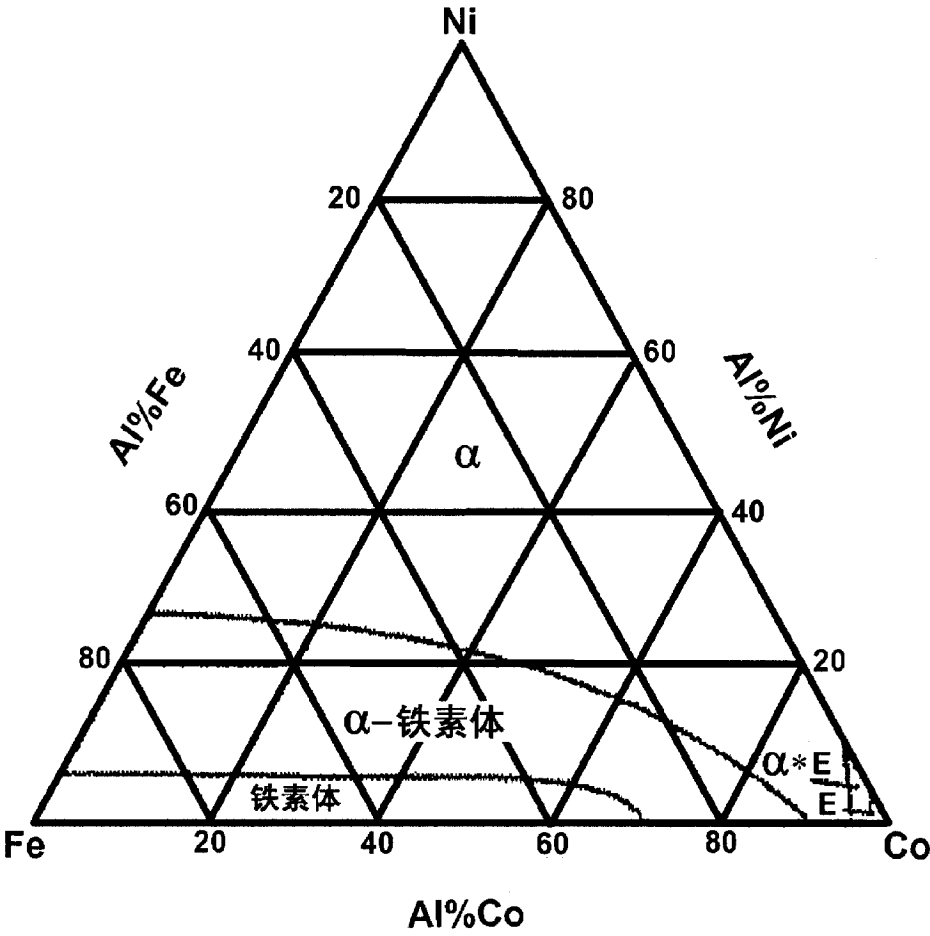


图 3

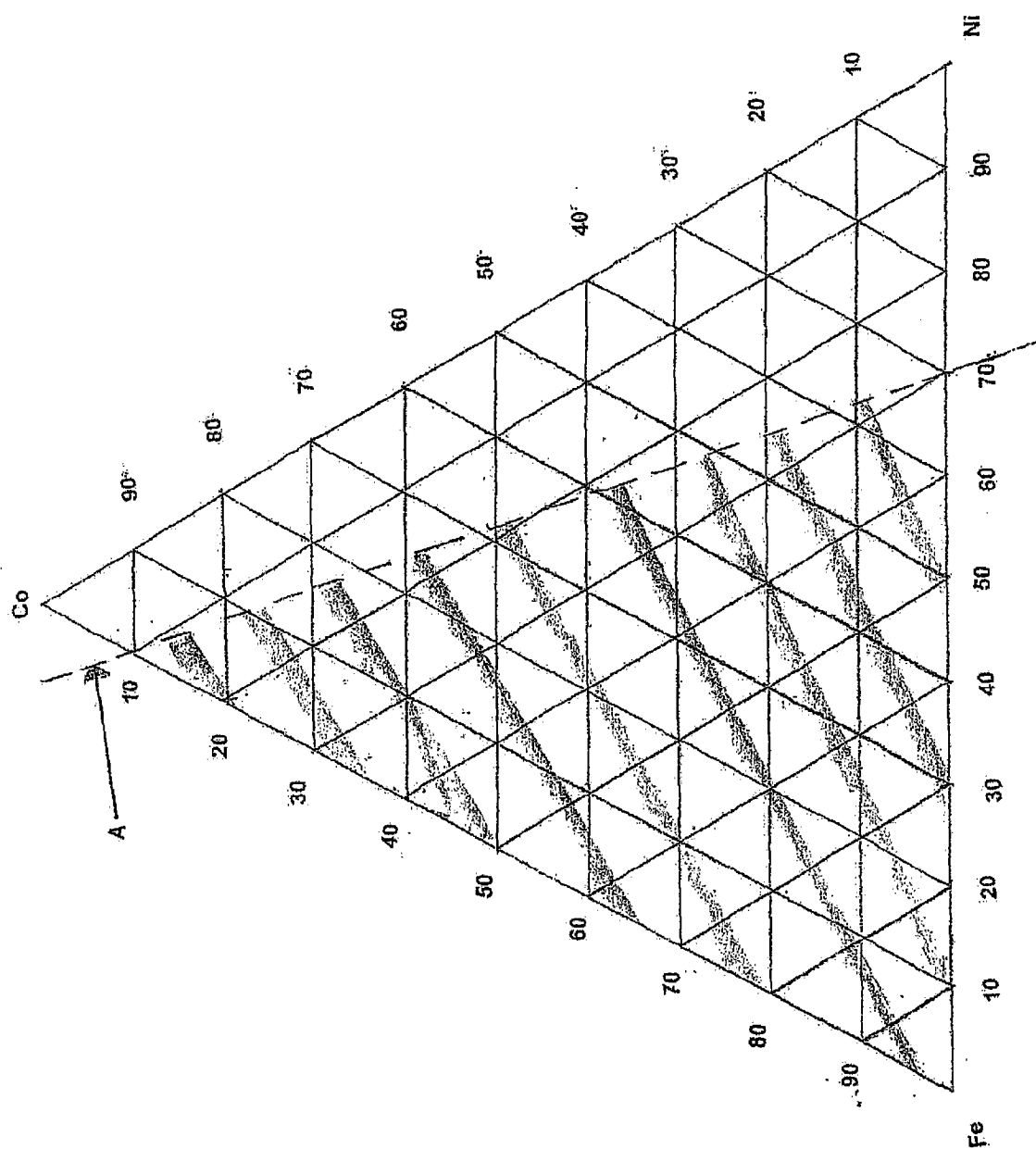


图 4

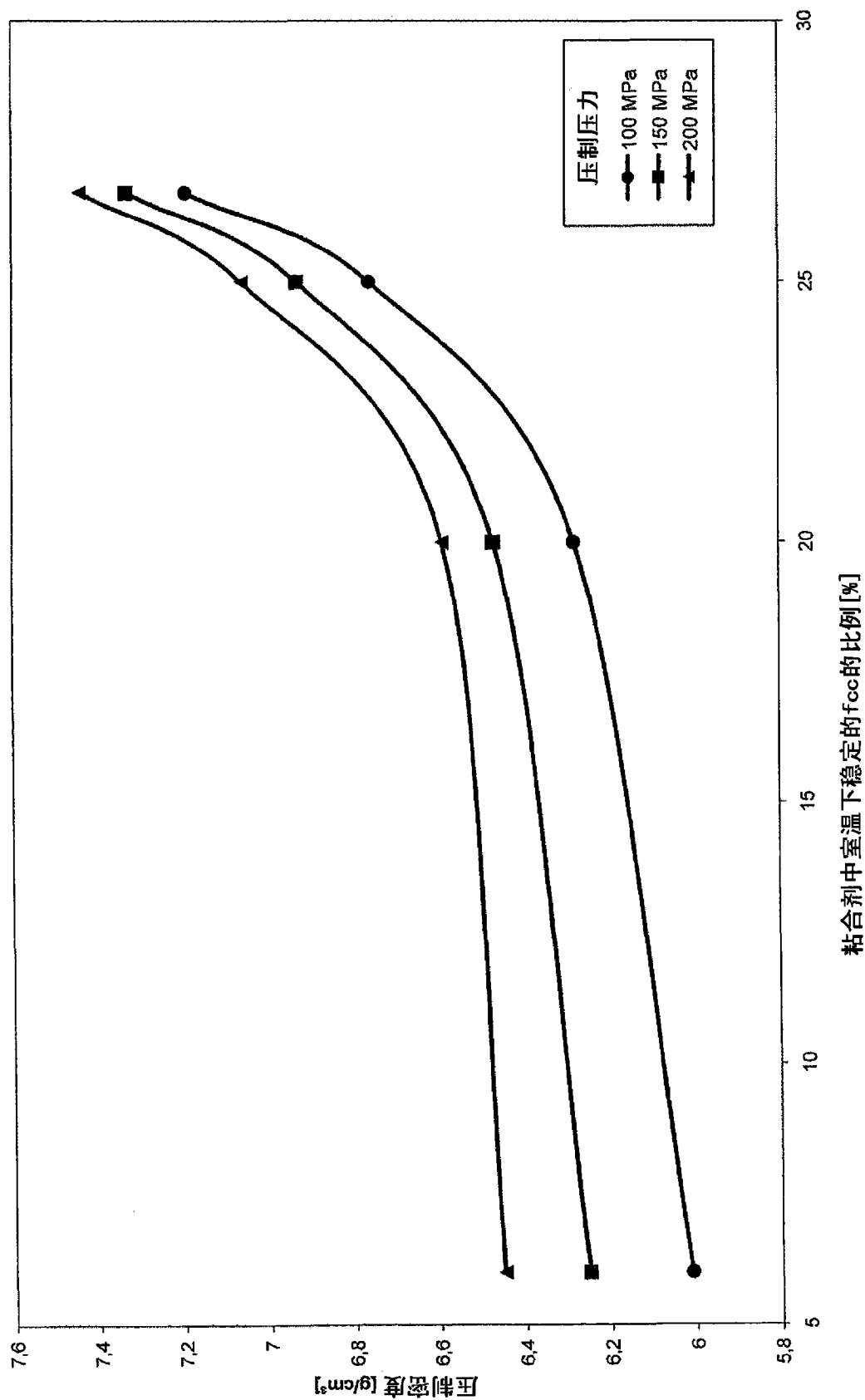


图 5

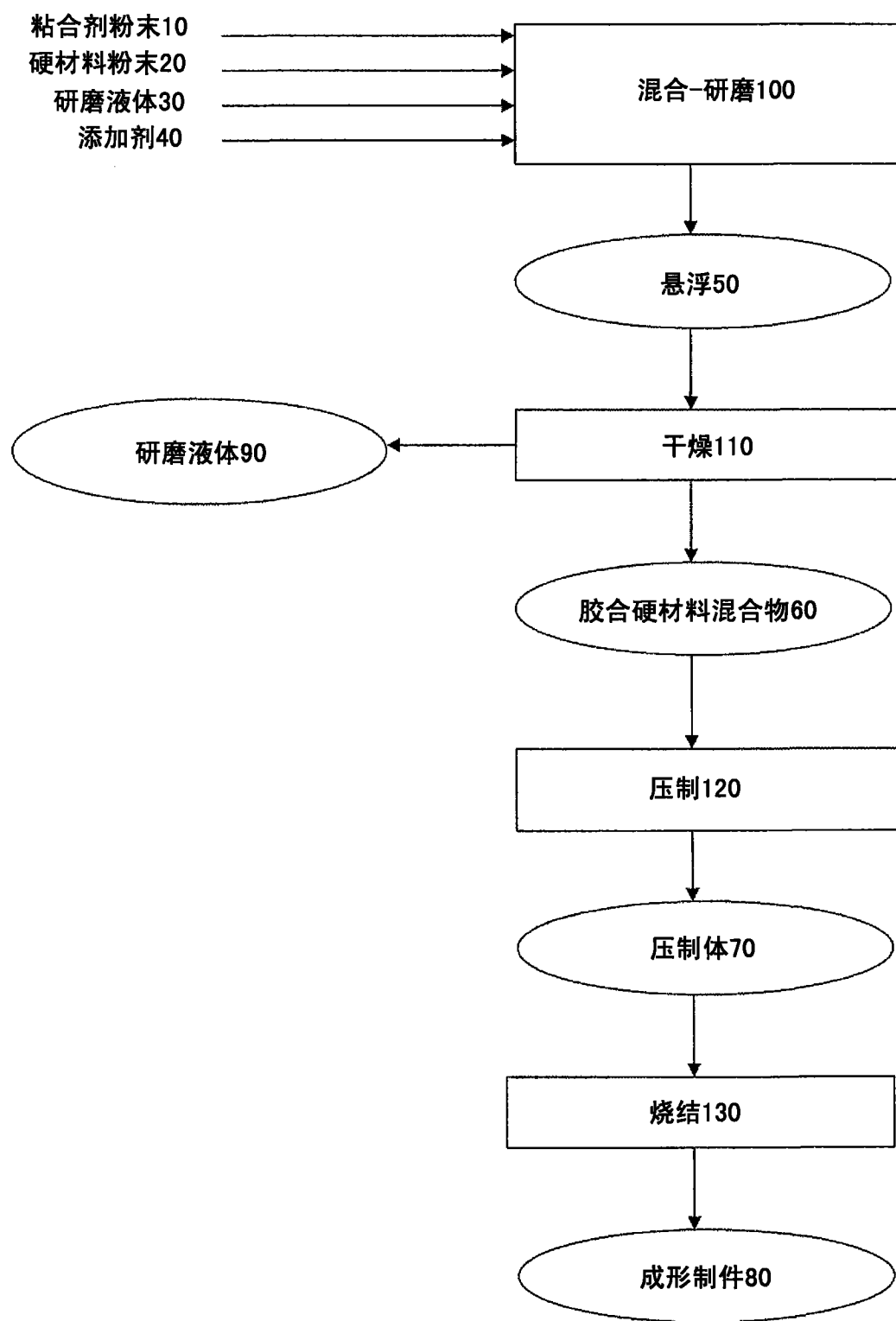


图 6

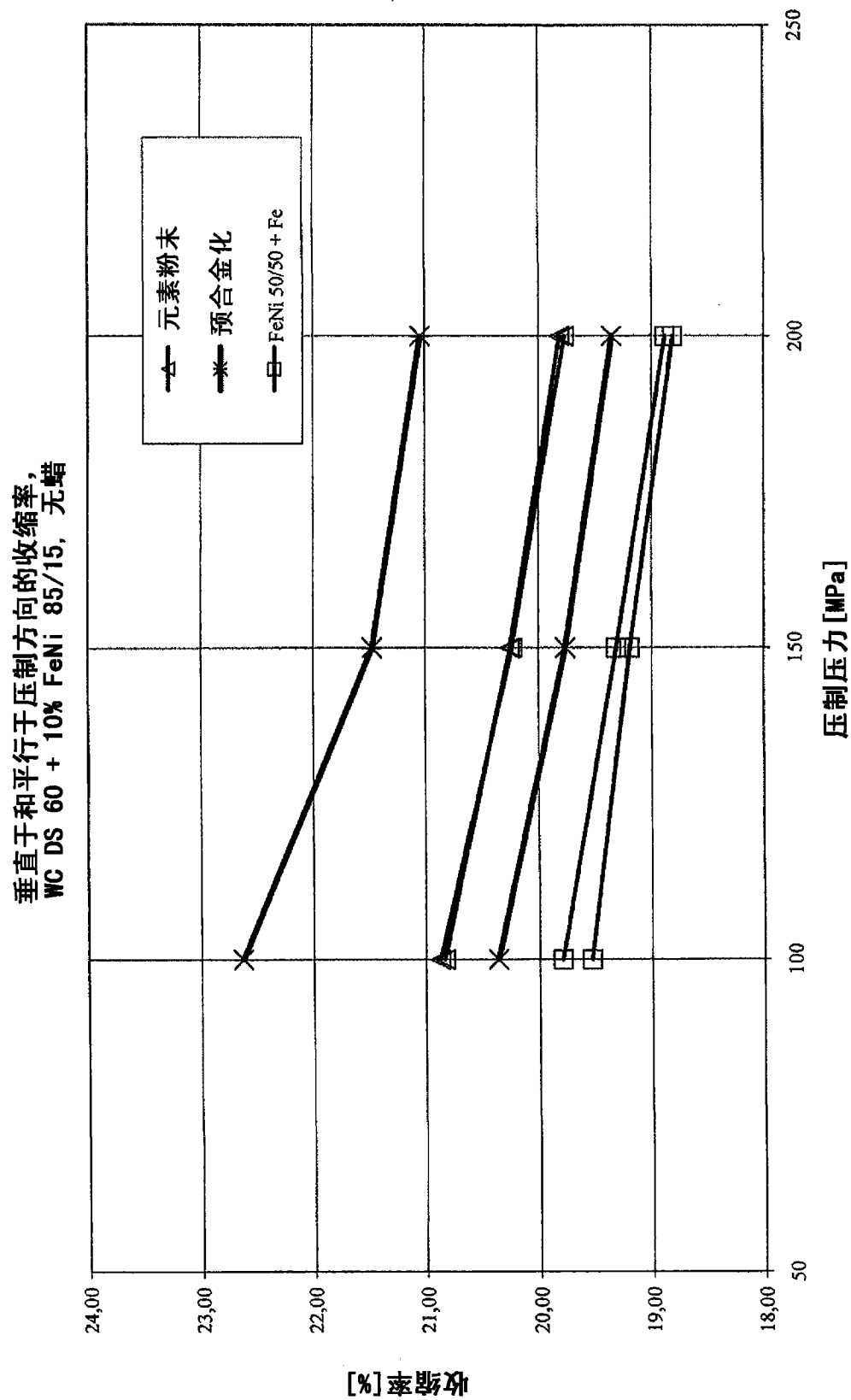


图 7