

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99116597.7

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1091665C

[22] 申请日 1999.8.13 [21] 申请号 99116597.7

[73] 专利权人 武汉工业大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路 122 号

[72] 发明人 邵刚勤 段兴龙 谢济仁

吴伯麟 魏明坤 袁润章

[56] 参考文献

CN1086753A 1994. 5. 18 B22F9/22

CN1203840A 1999. 1. 6 B22F9/00

US5882376 1999. 3. 16 B22F9/26

WO91/07244 1991. 5. 30 B22F9/08

审查员 杨永红

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司

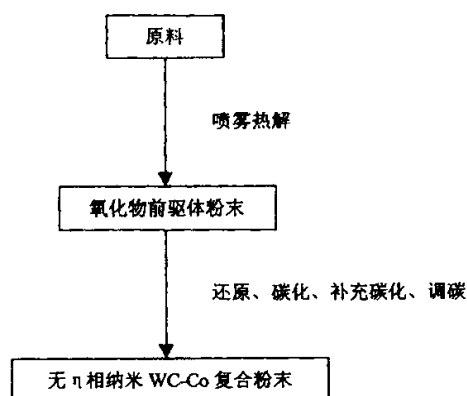
代理人 李延瑾

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 无 η 相碳化钨 - 钴纳米复合粉末的工业化制备方法

[57] 摘要

本发明属于硬质合金粉末的制备方法,以含钨(W)、钴(Co)元素的化合物及抑晶剂为原料,经过喷雾热解法制成氧化物前驱体粉末,将此粉末置于流化床中,在 450~850℃ 通入氢气和惰性气体使之还原;在 750~1500℃ 通入含碳气体、氢气和惰性气体进行碳化;然后经过一次或数次快速的降温 - 升温过程,在 700~1200℃ 用含碳气体、氢气和惰性气体补充碳化;最后在 500~900℃ 用含碳气体、氢气和惰性气体调节碳量,从而制得无 η 相(即无缺碳相)纳米碳化钨 - 钴(WC-Co)复合粉末。本发明工艺简单、容易控制、没有污染、投资成本低、适合于工业化规模生产。



ISSN 1008-4274



权利要求书

1. 无 η 相碳化钨-钴纳米复合粉末的制备方法, 其特征在于以含钨(W)、钴(Co)元素的化合物及抑晶剂为原料, 经过喷雾热解法制成氧化物前驱体粉末, 将此粉末置于流化床中, 在 450~850℃ 通入氢气和惰性气体使之还原; 在 750~1500℃ 通入含碳气体、氢气和惰性气体进行碳化; 然后经过一次或数次快速的降温-升温过程, 在 700~1200℃ 用含碳气体、氢气和惰性气体补充碳化; 最后在 500~900℃ 用含碳气体、氢气和惰性气体调节碳量, 从而制得无 η 相(即无缺碳相)纳米碳化钨-钴(WC-Co)复合粉末。

2. 根据权利要求 1 所述无 η 相碳化钨-钴纳米复合粉末的制备方法, 其特征在于三种原料的配比以 WC-Co 的重量计, 钨化合物为 60~97wt%, 钴化合物为 3~40wt%, 抑晶剂为 0~10wt%, 其中:

(A) 钨化合物可选用下列中的一种: 偏钨酸铵 AMT $((\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 、仲钨酸铵 APT $((\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 、正钨酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 、钨酸 H_2WO_4 、偏钨酸 $\text{H}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$;

(B) 钴化合物可选用下列中的一种: 水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、水合乙酸钴 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、草酸钴 CoC_2O_4 、水合氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、水合硫酸钴 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、碳酸钴 CoCO_3 ;

(C) 抑晶剂原料可选用下列中的一种或数种: 钒(V)、钼(Mo)、铬(Cr)、钽(Ta)、铌(Nb)、钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)的氧化物、铵盐、硝酸盐、乙酸盐、草酸盐、氟盐、硫酸盐。

3. 根据权利要求 1 所述无 η 相碳化钨-钴纳米复合粉末的制备方法, 其特征在于喷雾热解法的工艺参数为: 含钨、钴元素的化合物及抑晶剂原料的混合浓度为 30~70wt%, 热分解温度控制在 200~700℃。

4. 根据权利要求 1 所述无 η 相碳化钨-钴纳米复合粉末的制备方法, 其特征在于在还原过程中控制氢气和惰性气体的比例为 1: 0.5~1: 10。

5. 根据权利要求 1 所述无 η 相碳化钨-钴纳米复合粉末的制备方法, 其特征在于在碳化过程中控制含碳气体与氢气的比例为 1: 20~1: 0.5。

6. 根据权利要求 1 所述无 η 相碳化钨-钴纳米复合粉末的制备方法, 其特征在于补充碳化的工艺参数为: 含碳气体与氢气的比例控制在 1: 100~1: 10, 降温速率为 100~400℃/小时, 升温速率为 200~500℃/小时, 根据补充碳化的程度, 可进行一次或数次的连续降温-升温过程。

7. 根据权利要求 1 所述无 η 相碳化钨-钴纳米复合粉末的制备方法, 其特征在于在调节碳量过程中控制含碳气体与氢气的比例为 1: 100~1: 20。

说明书

无 η 相碳化钨-钴纳米复合粉末的制备方法

本发明属于硬质合金粉末的制备方法。

超细晶粒的碳化钨-钴(WC-Co)硬质合金具有高硬度、高强度的“双高”性能，主要用于制作集成电路板微型钻头、点阵打印机打印针头、整体孔加工刀具、木工工具、精密工模具、牙钻、难加工材料刀具等。

超细晶粒的 WC-Co 硬质合金与普通硬质合金的主要区别在于合金晶粒达到超细($<0.5\mu\text{m}$)、原料粉末的晶粒达到纳米级($<0.1\mu\text{m}$)。WC 硬质合金的晶粒越细，缺陷越小，粘结相如 Co 的平均自由程减小，抗弯强度和硬度就都能保持较高值。实际上，当其它一切条件等同的情况下，WC 基硬质合金的每一项性能——硬度、模量、耐磨性、抗压强度等都随着硬质成分 WC 的平均粒度变小、粒度分布变窄而得到增强。同样地，虽然在烧结温度下呈液态，粘结相金属如 Co 的弥散性也由较细原材料而得到改善。

制备超细晶粒 WC-Co 硬质合金所需的超细-纳米级 WC-Co 复合粉末主要有下述方法：

- (1) 用固定床、回转炉、氢等离子体等方法使钨氧化物被氢气还原成钨粉，将钨(W)粉与碳(C)粉球磨混合，经高温碳化成碳化钨(WC)，再与预制的钴(Co)粉球磨混合；
- (2) 用回转炉使钨氧化物和碳粉的混合物在高温氢气中直接还原碳化成 WC，再与预制的 Co 粉球磨混合；
- (3) 以钨钴盐为原料经喷雾干燥法制成钨钴氧化物前驱体粉末，将它们与碳粉球磨混合，经高温还原碳化成碳化钨-钴(WC-Co)复合粉末 (Byoung-Kee Kim, Gil-Geun Lee, Gook-Hyun Ha, Dong-Won Lee. Mechanochemical Process for Producing Fine WC/Co Composite Powder, US Pat. 5882376, Mar.16, 1999)；
- (4) 以钨钴盐为原料经喷雾干燥法制成钨钴氧化物前驱体粉末，将它们置于流化床中，通入 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$ 气体使之在一定温度下连续还原碳化成 WC-Co 粉末 (L.E.McCandlish, B.H.Kear, Byoung-Kee Kim. Carbothermic Reaction Process for Making Nanophase WC-Co Powder, World Pat. WO 93/02962, Feb.18,1993; L.E.McCandlish, B.H.Kear, SwarnJeet Bhatia. Spray conversion process for the production of nanophase composite powders, World Pat. WO 91/07244, May 30, 1991)；
- (5) 以含钨(W)、钴(Co)元素的化合物为原料经溶胶-凝胶法、共沉淀法、喷雾干燥法制成钨钴氧化物前驱体粉末，将它们置于流化床中，通入惰性或氢气/含碳气体使之在一定温度下连续还原碳化成 WC-Co 粉末 (魏明坤,张汉林,王柱,毛京元. 用流化床还原碳化一次制备硬质合金复合粉, 中国发明专利 ZL 93 1 08446.6, 1993 年 7 月 20 日)。



显然，上述第(4)、(5)种方法即流化床气相连续还原碳化的方法简化了工艺流程，可以保证 Co 在复合粉和合金中的均匀分布，Co 的存在可以加快还原与碳化的速度，并且大幅度降低碳化反应所需的温度。由于工艺过程的连续性以及复合粉与反应气体的充分接触，保持了粉末的高活性，并且粉末的晶粒能够保持细小均匀。同时，对设备的要求也大幅度地降低。因此，用流化床连续还原碳化制备 WC-Co 纳米复合粉末的方法具有诱人的工业化前景。

本发明的目的是：

提出一种制备超细晶粒 WC-Co 硬质合金所需的纳米级无 η 相 WC-Co 复合粉末的方法。

本发明的目的是以如下方式实现的：

以含钨、钴元素的化合物及抑晶剂为原料，使之混合均匀后立即送入喷雾热解装置中，制得含抑晶剂成分的钨钴氧化物前驱体粉末。将氧化物前驱体粉末置于流化床中，使之经过还原、碳化、一次或数次快速地降温-升温以补充碳化、调碳过程，从而制得无 η 相纳米 WC-Co 复合粉末。

在进行连续还原碳化操作之前必须制备出合适的氧化物前驱体粉末。此时最容易被想到的就是喷雾干燥法。

喷雾干燥法已在研究和生产粉末材料领域广泛地被应用，但如果用该法生产钨钴氧化物前驱体粉末，则存在分解温度不够、粉末流动性较差、元素偏析等缺点，所制粉末多数是以盐的混合物形式存在，而非完全的氧化物，这必将对后续还原碳化过程带来不利影响。

本发明运用喷雾热解法制备含抑晶剂成分的钨钴氧化物前驱体粉末，可以从根本上克服上述缺点，该法使喷雾球化和分解过程同时在短时间内完成，使钨、钴化合物及抑晶剂原料快速均匀混合、分解、球化、干燥，达到了前期引入抑晶剂、制备有利于后期流态化操作的前驱体粉末的目的。

另外，在流化床中原料粉末始终处于流态化状态，不仅还原碳化后的颗粒不易聚集长大，而且相互间的冲撞还有利于气固传质、均匀细化。在还原阶段，控制还原温度可以改变反应途径，绕过 $WO_{2.72}$ 和 WO_2 的形成阶段，从而获得较细的还原产物；在碳化阶段，热力学稳定的 WC-Co 相生成之前，总是先形成中间碳化物，使生成 WC-Co 相的碳化时间延长，使粉末颗粒粗化并限制最终能够达到的结构尺寸。因此，本发明采取一次或数次快速的降温-升温过程以补充碳化，并且用含碳气体/氢气/氮气调节碳量，从而对于碳化不足或碳化过量都能有效地调节。

本发明的主要工艺流程：

见附图，下面对工艺流程加以说明。

1、原料：

以含钨、钴元素的化合物及抑晶剂为原料，采取水溶、碱溶、酸溶、均匀悬浮或强制搅拌的方法使之混合或溶解，三种原料的配比按所需制备的硬质合金成分而定。以碳化钨-钴(WC-Co)的重量计，钨化

合物为 60~97wt%，钨化合物为 3~40wt%，抑晶剂为 0~10wt%，其中：

(1) 钨化合物可选用下列中的一种：偏钨酸铵 $\text{AMT} ((\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 、仲钨酸铵 $\text{APT}((\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 、正钨酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 、钨酸 H_2WO_4 、偏钨酸 $\text{H}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$ ；

(2) 钴化合物可选用下列中的一种：水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、水合乙酸钴 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、草酸钴 CoC_2O_4 、水合氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、水合硫酸钴 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、碳酸钴 CoCO_3 ；

(3) 抑晶剂原料可选用下列中的一种或数种：钒(V)、钼(Mo)、铬(Cr)、钽(Ta)、铌(Nb)、钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)的氧化物、铵盐、硝酸盐、乙酸盐、草酸盐、氯化物、硫酸盐。

2、喷雾热解：

可采取火焰、电热、微波、等离子、激光喷雾热解法，含钨、钴元素的化合物及抑晶剂原料的混合浓度控制在 30~70wt%；根据原料不同类型，可以增加预热过程，并且雾化气量、温度可以各不相同，但热分解温度始终应控制在 200~700℃。由此制得含抑晶剂成分的钨钴氧化物前驱体粉末。

3、还原、碳化、补充碳化、调碳：

将含抑晶剂成分的钨钴氧化物前驱体粉末置于流化床中，快速升温至 450~850℃，按 1: 0.5~1: 10 的比例通入氢气和惰性气体使之还原成 W、Co、V(Mo、Cr、…)等金属单质；还原完全后快速升温至 750~1500℃，通入含碳气体、氢气和惰性气体(其中含碳气体与氢气的比例为 1: 20~1: 0.5)使 W、V(Mo、Cr、…)等碳化(Co 在本研究条件下不碳化)；然后经过一次或数次快速的降温-升温过程(其中降温速率为 100~400℃/小时，升温速率为 200~500℃/小时)，在 700~1200℃用含碳气体、氢气和惰性气体补充碳化(其中含碳气体与氢气的比例为 1: 100~1: 10)；最后在 500~900℃用含碳气体、氢气和惰性气体调节碳量(其中含碳气体与氢气的比例为 1: 100~1: 20)，从而制得无 η 相(即无缺碳相)纳米 WC-Co 复合粉末。本发明中的惰性气体包括 Ar、He、Ne、Kr、Xe 及 N_2 。

本发明的特点：

用喷雾热解法使喷雾球化和分解过程同时在短时间内完成，在流化床中经过还原、碳化、一次或数次快速地降温-升温以补充碳化、调节碳量过程，保证了对于碳化不足或碳化过量都能有效地调节，从而使得工业化制备无 η 相纳米 WC-Co 复合粉末成为可能。

因此，本发明工艺简单、容易控制、没有污染、投资成本低、适合于工业化规模生产。

本发明可以推广到制备复式碳化物、碳化钛基硬质合金、钢结硬质合金、金属陶瓷等研究和生产领域。

实施例 1:

偏钨酸铵 $\text{AMT}((\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 、水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 原料按 85wt%WC+15wt%Co 配比在蒸馏水中混溶, 经喷雾热解制成钨钴氧化物前驱体粉末。将此复合粉放入流化床中, 在 500~750 °C 用 $\text{H}_2/\text{N}_2(=1: 2)$ 还原; 在 800~900 °C 用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2(=1: 10: 10)$ 碳化; 经过一次快速的降温-升温过程, 在 850~900 °C 用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2(=0.1: 10: 10)$ 补充碳化; 在 500~700 °C 用 $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2(=0.1: 5: 10)$ 调节碳量。由此制成的 WC-15Co 复合粉末的晶相为 WC+Co, 用 X 射线广角衍射测得粉末平均晶粒度为 35.6nm。

实施例 2:

偏钨酸铵 $\text{AMT}((\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 、水合乙酸钴 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、偏钒酸铵 NH_4VO_3 原料按 91.5wt%WC+8wt%Co+0.5wt%VC 配比在蒸馏水中混溶, 经喷雾热解制成钨钴钒氧化物前驱体粉末。将此复合粉放入流化床中, 在 550~800 °C 用 H_2/N_2 还原($=1: 3$); 在 850~980 °C 用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2(=1: 10: 9)$ 碳化; 经过一次快速的降温-升温过程, 在 850~980 °C 用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2(=0.1: 10: 9)$ 补充碳化; 在 700~900 °C 用 $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2(=0.1: 5: 10)$ 调节碳量。由此制成的 WC-8Co-0.5VC 复合粉末的晶相为 WC+Co+VC, 用 X 射线广角衍射测得粉末平均粒径为 45.8nm。

实施例 3:

仲钨酸铵 $\text{APT}((\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 、草酸钴 CoC_2O_4 、钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 原料按 93.7wt%WC+6wt%Co+0.3wt%Mo₂C 配比在氨水中混溶, 经喷雾热解制成钨钴钼氧化物前驱体粉末。将此复合粉放入流化床中, 在 500~800 °C 用 $\text{H}_2/\text{Ar}(=1: 2)$ 还原; 在 1000~1500 °C 用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}(=1: 5: 14)$ 碳化; 经过一次快速的降温-升温过程, 在 1000~1500 °C 用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}(=0.1: 5: 14)$ 补充碳化; 在 800~900 °C 用 $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar}(=0.1: 4: 10)$ 调节碳量。由此制成的 WC-6Co-0.3Mo₂C 复合粉末的晶相为 WC+Co+Mo₂C, 用 X 射线广角衍射测得粉末平均粒径为 72.1nm。

实施例 4:

正钨酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 、水合氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、水合氯化铬 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 原料按 88.7wt%WC+11wt%Co+0.3wt%Cr₃C₂ 配比在蒸馏水中混溶, 经喷雾热解制成钨钴铬氧化物前驱体粉末。将此复合粉放入流化床中, 在 500~800 °C 用 H_2/Ar 还原($=1: 2$); 在 1000~1500 °C 用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}(=1: 10: 10)$ 碳化; 经过一次快速的降温-升温过程, 在 1000~1500 °C 用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}(=0.1: 10: 10)$ 补充碳化; 在 700~900 °C 用 $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar}(=0.1: 5: 10)$ 调节碳量。由此制成的 WC-11Co-0.3Cr₃C₂ 复合粉末的晶相为 WC+Co+Cr₃C₂, 用 X 射线广角衍射测得粉末平均粒径为 63.1nm。

实施例 5:

钨酸 H_2WO_4 、水合硫酸钴 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 、氧化钽 (Ta_2O_5)、氧化铌 (Nb_2O_5) 原料按 88.0wt%WC+10wt%Co+2.0wt%(Ta,Nb)C 配比在氨水中混溶, 经喷雾热解制成钨钴钽铌氧化物前驱体粉末。将此复合粉放入流化床中, 在 550~850℃用 H_2/Ar 还原(=1: 2); 在 1000~1500℃用 $CH_4/H_2/Ar$ (=2: 8: 10)碳化; 经过一次快速的降温-升温过程, 在 1000~1500℃用 $CH_4/H_2/Ar$ (=0.2: 8: 10)补充碳化; 在 500~900℃用 $CO_2/H_2/Ar$ (=0.1: 7: 10)调节碳量。由此制成的 WC-10Co-2.0(Ta,Nb)C 复合粉末的晶相为 WC+Co+(Ta,Nb)C, 用 X 射线广角衍射测得粉末平均粒径为 67.8nm。

实施例 6:

偏钨酸 $H_6(H_2W_{12}O_{40})$ 、碳酸钴 $CoCO_3$ 、偏钒酸铵 NH_4VO_3 原料按 84.3wt%WC+15wt%Co+0.7wt%VC 配比在蒸馏水中混溶, 经喷雾热解制成钨钴钒氧化物前驱体粉末。将此复合粉放入流化床中, 在 450~750℃用 H_2/N_2 还原(=1: 2.5); 在 850~950℃用 $CH_4/H_2/N_2$ (=1: 15: 11)碳化; 经过一次快速的降温-升温过程, 在 850~950℃用 $CH_4/H_2/N_2$ (=0.1: 15: 11)补充碳化; 在 500~700℃用 $CO_2/H_2/N_2$ (=0.1: 6: 10)调节碳量。由此制成的 WC-15Co-0.7VC 复合粉末的晶相为 WC+Co+VC, 用 X 射线广角衍射测得粉末平均粒径为 42.1nm。

说明书附图

