



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109365802 B

(45)授权公告日 2020.06.16

(21)申请号 201811346903.X

G23C 16/44(2006.01)

(22)申请日 2018.11.13

G23C 18/34(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

G23C 18/36(2006.01)

申请公布号 CN 109365802 A

G23C 28/02(2006.01)

(43)申请公布日 2019.02.22

(56)对比文件

(73)专利权人 中国科学院过程工程研究所

CN 108705077 A, 2018.10.26, 权利要求1-

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

10.

CN 1572903 A, 2005.02.02, 说明书第5、14

(72)发明人 杨亚锋 张磊 吕鹏鹏 朱庆山

页.

CN 101054663 A, 2007.10.17, 全文.

(74)专利代理机构 北京方安思达知识产权代理有限公司 11472

CN 104178752 A, 2014.12.03, 全文.

CN 101210316 A, 2008.07.02, 全文.

代理人 陈琳琳 武玥

US 5076841 A, 1991.12.31, 全文.

审查员 肖芳辉

(51)Int.Cl.

B22F 1/02(2006.01)

G23C 16/06(2006.01)

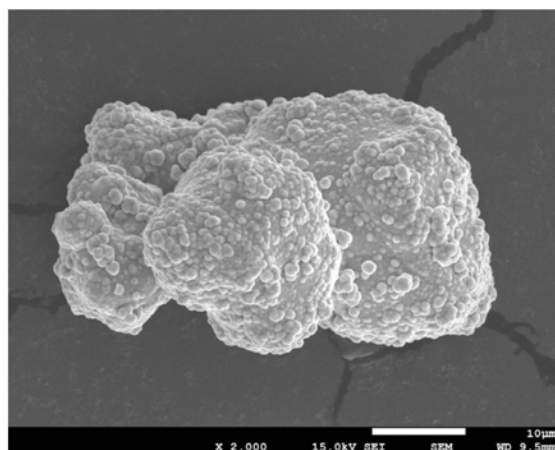
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:1)对陶瓷粉体颗粒进行催化活化处理:将陶瓷粉体颗粒置于反应器中,加热反应原料,利用载气携带反应原料蒸气进入反应器,通入氢气发生还原反应,使得催化金属沉积在陶瓷粉体颗粒表面;2)将步骤1)获得的陶瓷粉体颗粒置于水浴中的反应器,加入金属盐原料和还原剂,通过自催化反应镀上金属包覆层,获得金属陶瓷复合粉体。本发明省去了传统化学镀金属过程中的粗化、敏化以及活化过程,无需使用昂贵的氯化钯催化剂,避免了杂质钯的引入,而且在较低温度下实现金属镀覆,包覆的金属含量可控,整体包覆工艺简单,适用于大规模工业化生产。



1. 一种核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

1) 对陶瓷粉体颗粒进行催化活化处理:将陶瓷粉体颗粒置于反应器中,加热反应原料,利用载气携带反应原料蒸气进入反应器,通入氢气发生还原反应,使得催化金属沉积在陶瓷粉体颗粒表面;

所述催化金属沉积的质量分数为0.001~1%;

2) 将步骤1)获得的陶瓷粉体颗粒置于水浴中的反应器中,加入金属盐原料和还原剂,通过自催化反应镀上金属包覆层,获得金属陶瓷复合粉体;

所述步骤2)中的水浴加热温度为50~100℃,pH值为8~12。

2. 根据权利要求1所述的核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法,其特征在于,步骤1)中陶瓷粉体颗粒包括碳化钨、碳化钛、碳化铬、碳化铌、碳化钽、碳化钒、氮化钛和氮化硅中的一种或几种,所述陶瓷粉体颗粒的粒度范围为0.1~1000μm。

3. 根据权利要求1所述的核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法,其特征在于,步骤1)中的颗粒表面催化活化处理为在颗粒表面沉积低含量的催化金属,所述催化金属包括铁、钴和镍中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述反应原料包括沉积铁的反应原料、沉积钴的反应原料和沉积镍的反应原料的一种或几种,其中,沉积铁的反应原料包括三氯化铁、二氯化铁、三氯化铁、二溴化铁、二碘化铁和二茂铁中的一种或几种,沉积钴的反应原料包括氟化钴、氯化钴、溴化钴、碘化钴和二茂钴中的一种或几种,沉积镍的反应原料包括氟化镍、氯化镍、溴化镍、碘化镍和二茂镍中的一种或几种。

5. 根据权利要求1-4任一所述的核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法,其特征在于,步骤1)中的颗粒表面催化活化处理采用化学气相沉积技术。

6. 根据权利要求1-4任一所述的核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述载气包括氩气、氮气、氢气和氦气中的一种或几种,所述加热反应原料的温度为150~700℃,所述氢气还原温度为450~900℃,反应时间为1~10min。

7. 根据权利要求1所述的核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法,其特征在于,步骤2)中所述金属盐原料包括铁盐、钴盐和镍盐中的一种或几种,所述还原剂包括次亚磷酸钠、硼氢化钠、水合肼中的一种或几种。

8. 根据权利要求7所述的核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法,其特征在于,所述铁盐包括硫酸亚铁、硝酸亚铁、氯化亚铁中的一种或几种,所述钴盐包括硫酸钴、硝酸钴、草酸钴、氯化钴中的一种或几种,所述镍盐包括硫酸镍、硝酸镍、氯化镍中的一种或几种。

9. 根据权利要求1所述的核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法,其特征在于,步骤2)中的反应时间为5~120min。

10. 一种由权利要求1-9任一所述制备方法制备的核壳结构金属陶瓷复合粉体,其特征在于,所述金属陶瓷复合粉体中的金属包括铁、钴和镍中的一种或几种,金属包覆质量分数为1~50%。

一种核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粉末冶金技术领域，具体地涉及一种核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法。

背景技术

[0002] 硬质合金一般是由高硬度、高弹性模量的难熔金属硬质化合物WC、TiC等作为主相和金属Fe、Co和Ni作为粘结相，经粉末冶金工艺制成的复合材料。它既具有陶瓷的高强度、高硬度、耐磨损、耐高温、耐腐蚀、高弹性模量和化学稳定性等特性，也有较好的韧性和可塑性。因此硬质合金被广泛应用于现代工具、耐高温材料、耐磨材料、耐腐蚀材料等方面，是许多高新技术和现代工业不可或缺的材料之一，被誉为“工业的牙齿”。

[0003] 由于技术工艺简单，球磨法(CN103789565B)被广泛应用于制备硬质合金复合粉体。该方法是将WC、TiC等陶瓷粉体与金属铁、钴或镍经过长时间球磨，使陶瓷粉体与金属粉体混合。然而，该方法制备得到的复合粉体存在以下几个问题：1) 长时间球磨过程中会引入大量杂质，影响后续成型后性能；2) 虽然经过长时间球磨，但由于金属与陶瓷粉体存在密度差异，易造成金属在陶瓷基体内分布不均匀，后续成型过程中容易造成偏析，影响硬质合金性能。

[0004] 硬质合金复合粉体作为硬质合金的基本单元，其中陶瓷粉体与金属粉体的分散均匀性是硬质合金性能的重要影响因素。为了解决这一问题，通常采用的是陶瓷颗粒表面沉积金属层的方法，用来提高两相的分散性，增强两相之间界面结合力。化学镀(CN1245353C, CN105364081A, CN101403110B, CN106623908A)是一种制备复合粉体的先进方法，选用合适的还原剂使溶液中的金属离子发生氧化还原反应，选择性的在具有催化活性的表面上还原析出金属镀层。但由于陶瓷粉体表面不具有催化活性，因此在陶瓷粉体需经复杂的粗化、活化、敏化等预处理过程使陶瓷表面附着少量钯，过程复杂，每一个步骤都需要进行水洗，造成大量的水资源浪费以及污染。其中的活化过程需要使用价格昂贵的氯化钯，增加了成本，另外粉体中不可避免的引入了少量金属钯杂质。

发明内容

[0005] 为了解决上述问题，本发明的目的在于，提供了一种核壳结构金属包覆陶瓷复合粉体的制备方法，该制备方法以金属陶瓷复合材料的粉体原料作为切入点。本方法合成的金属包覆陶瓷复合粉体具有金属在粉体表面分布均匀、含量可控、包覆层与陶瓷基体间结合力强、杂质含量低等优点。

[0006] 为达到上述目的，本发明的具体技术方案如下：

[0007] 本发明提供一种核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：1) 对陶瓷粉体颗粒进行催化活化处理：将陶瓷粉体颗粒置于反应器中，加热反应原料，利用载气携带反应原料蒸气进入反应器，通入氢气发生还原反应，使得催化金属沉积在陶瓷粉体颗粒表面；

[0008] 2) 将步骤1) 获得的陶瓷粉体颗粒置于水浴中的反应器中, 加入金属盐原料和还原剂, 通过自催化反应镀上金属包覆层, 获得金属陶瓷复合粉体。

[0009] 优选地, 步骤1) 中陶瓷粉体颗粒包括碳化钨、碳化钛、碳化铬、碳化铌、碳化钽、碳化钒、氮化钛和氮化硅的中一种或几种, 所述陶瓷粉体颗粒的粒度范围为0.1~1000 μm 。

[0010] 优选地, 步骤1) 中的颗粒表面催化活化处理为在颗粒表面沉积低含量的催化金属, 所述催化金属包括铁、钴和镍中的一种或几种, 催化金属沉积的质量分数为0.001~1%。

[0011] 优选地, 步骤1) 中所述反应原料包括沉积铁的反应原料、沉积钴的反应原料和沉积镍的反应原料的一种或几种, 其中, 沉积铁的反应原料为三氟化铁、二氯化铁、三氯化铁、二溴化铁、二碘化铁和二茂铁中的一种或几种, 沉积钴的反应原料为氟化钴、氯化钴、溴化钴、碘化钴和二茂钴中的一种或几种, 沉积镍的反应原料为氟化镍、氯化镍、溴化镍、碘化镍和二茂镍中的一种或几种。

[0012] 优选地, 步骤1) 中的颗粒表面催化活化处理采用化学气相沉积技术。

[0013] 优选地, 步骤1) 中所述载气包括氩气、氮气、氢气和氦气中的一种或几种, 所述加热反应原料的温度为150~700 $^{\circ}\text{C}$, 所述氢气还原温度为450~900 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为1~10min。

[0014] 优选地, 步骤2) 中所述金属盐原料包括铁盐、钴盐和镍盐中的一种或几种或几种, 所述还原剂包括次亚磷酸钠、硼氢化钠、水合肼中的一种或几种。

[0015] 优选地, 所述铁盐包括硫酸亚铁、硝酸亚铁、氯化亚铁中的一种或几种, 所述钴盐包括硫酸钴、硝酸钴、草酸钴、氯化钴中的一种或几种, 所述镍盐包括硫酸镍、硝酸镍、氯化镍中的一种或几种。

[0016] 优选地, 步骤2) 中的水浴加热温度为50~100 $^{\circ}\text{C}$, pH值为8~12, 反应时间为5~120min。

[0017] 本发明提供一种制备方法制备的核壳结构金属陶瓷复合粉体, 所述金属陶瓷复合粉体中的金属包括铁、钴和镍中的一种或几种, 金属包覆质量分数为1~50%。

[0018] 本发明公开了一种核壳结构金属陶瓷复合粉体的制备方法, 属于粉末冶金技术领域。本发明利用化学气相沉积在陶瓷粉体表面沉积少量金属铁、钴或镍, 利用金属铁、钴或镍自身的催化活性自催化镀大量金属铁、钴或镍。本发明无需陶瓷粉体传统化学镀过程中粗化、敏化以及活化过程, 工艺过程简单, 尤其是不需使用昂贵催化剂氯化钯。另外, 自催化镀金属过程在较低温度下进行, 降低了能耗, 可大幅度降低生产成本。本发明所述复合粉体具有产品纯净、包覆层与陶瓷基体间结合力强、包覆均匀致密、含量可控、工艺简单等优点, 适用于大规模工业化生产。该方法得到的复合粉体在后续粉末冶金过程中易于合金化, 使用过程不易偏析。

[0019] 与现有技术相比, 本发明的优势在于:

[0020] (1) 采用化学气相沉积技术在陶瓷粉体颗粒表面预沉积少量金属铁、钴或镍, 代替传统陶瓷粉体化学镀过程中粗化、敏化以及活化过程, 简化了过程, 节省了时间;

[0021] (2) 利用金属铁、钴或镍自身的催化活性, 选择性的在陶瓷粉体表面上还原析出金属, 省去了氯化钯的使用, 避免了杂质钯的引入, 大幅降低了生产成本;

[0022] (3) 陶瓷粉体颗粒表面原位沉积的金属包覆层, 包覆完整度高, 且包覆层与陶瓷粉体颗粒的界面结合能力强;

[0023] (4) 实现金属包覆层的可控包覆以及多金属混合包覆,可通过调节自催化镀温度、pH、金属盐浓度等参数调节陶瓷粉体中金属包覆层厚度和含量。

附图说明

[0024] 图1是本发明实施例1的钴包覆碳化钨复合粉体的场发射扫描电镜图;

[0025] 图2是本发明实施例2的镍包覆碳化钛复合粉体的场发射扫描电镜图;

[0026] 图3是本发明实施例3的铁镍包覆碳化硅复合粉体的场发射扫描电镜图。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0028] 本说明书中公开得任一特征,除非特别叙述,均可被其他等效或具有类似目的的替代特征加以替换。除非特别叙述,每个特征只是一系列等效或者类似特征中的一个例子而已。所述仅仅是为了帮助理解本发明,不应该视为对本发明的具体限制。

[0029] 下面结合实施例对本发明做进一步说明:

[0030] 实施例1

[0031] 以氯化钴为化学气相沉积钴源,氮气为载气,加热氯化钴至650℃,氢气作为还原气体,温度为750℃,在粒径50μm的碳化钨粉体上沉积少量钴,沉积时间为1min,得到的钴包覆碳化钨复合粉体中钴质量分数为0.01%。将此粉体放入自催化镀钴搅拌反应器中,水浴加热至50℃,pH值控制为8,以硫酸钴为钴盐,水合肼为还原剂,反应时间为60min,得到钴包覆碳化钨复合粉体,其中金属钴包覆量的质量分数为30%。

[0032] 钴包覆碳化钨复合粉体的场发射扫描电镜图如图1所示,从图1可以看出,碳化钨颗粒表面完整沉积了金属钴。

[0033] 实施例2

[0034] 以氯化镍为化学气相沉积镍源,氩气为载气,加热氯化镍至680℃,氢气作为还原气体,温度为720℃,在粒径100μm的碳化钛粉体上沉积少量镍,沉积时间为5min,得到的镍包覆碳化钛复合粉体中镍质量分数为0.1%。将此粉体放入自催化镀镍搅拌反应器中,水浴加热至70℃,pH值控制为12,以氯化镍为镍盐,次亚磷酸钠为还原剂,反应时间为120min,得到镍包覆碳化钛复合粉体,其中金属镍包覆量的质量分数为50%。

[0035] 镍包覆碳化钛复合粉体的场发射扫描电镜图如图2所示,从图2可以看出,碳化钛颗粒表面完整沉积了金属镍。

[0036] 实施例3

[0037] 以二茂铁为化学气相沉积铁源,氮气为载气,加热二茂铁至150℃,氢气作为还原气体,温度为900℃,在粒径500μm的碳化硅粉体上沉积少量铁,沉积时间为10min,得到的铁包覆碳化硅复合粉体中铁质量分数为1%。将此粉体放入自催化镀铁镍搅拌反应器中,水浴加热至90℃,pH值控制为10,以硫酸亚铁为铁盐,硫酸镍为镍盐,硼氢化钠为还原剂,反应时间为60min,得到铁镍包覆碳化硅复合粉体,其中金属包覆量的质量分数为10%。

[0038] 最后所应说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制。尽管参照实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应该理解,对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,都不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明

的权利要求范围当中。

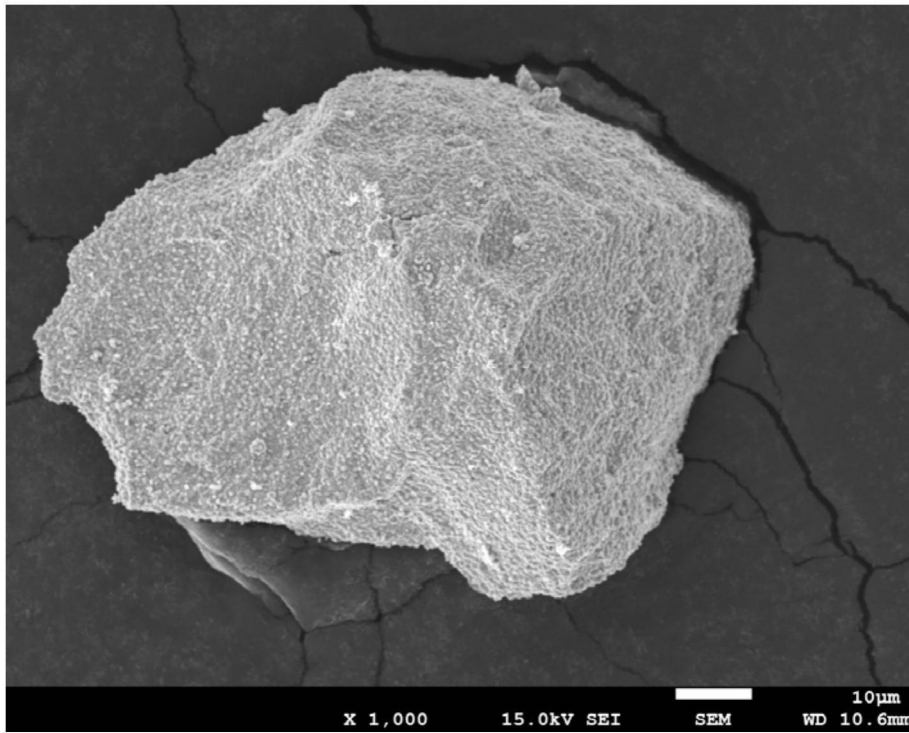


图1

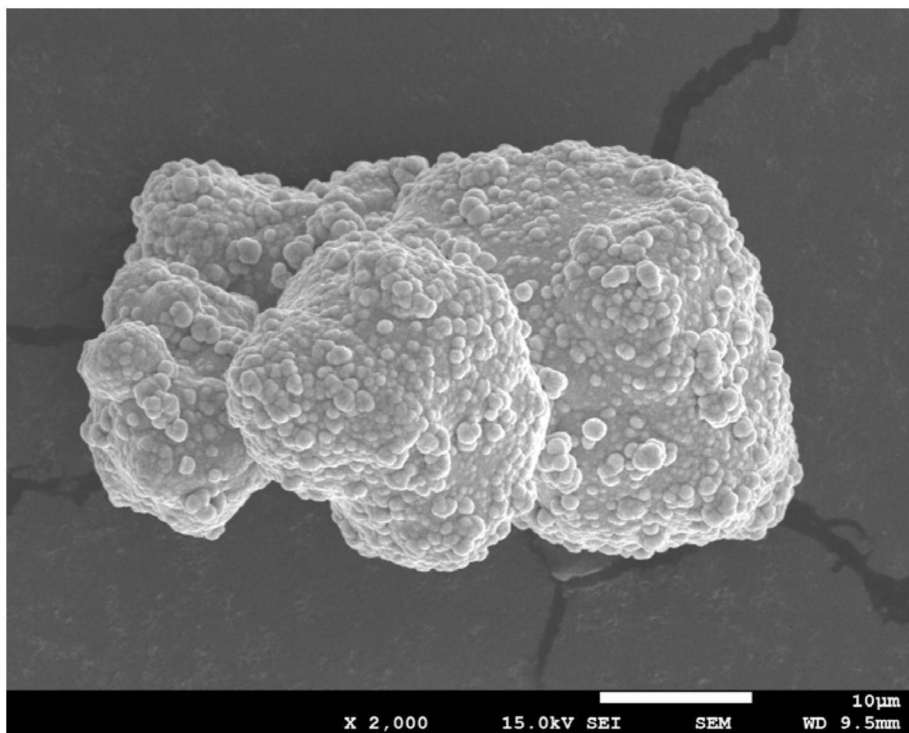


图2

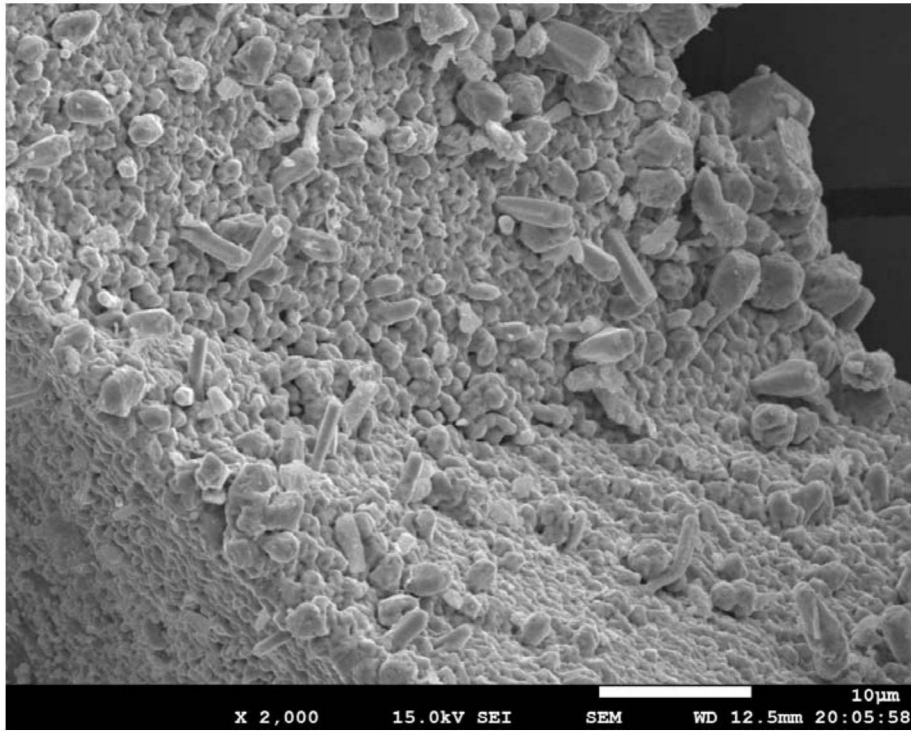


图3