

球形钴粉的制备及其在超细晶粒硬质合金中的应用

谭兴龙^{1,2}, 易茂中¹, 罗崇玲¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 湖南顶立科技有限公司, 长沙 410111)

摘要: 以碳酸钴为原料, 采用氢气还原法在带式无舟皿连续还原炉中制备超细球形钴粉。考察还原温度和还原时间对钴粉粒度的影响。结果表明, 在 420~460 °C 还原 180 min 左右, 可以制备费氏粒度为 0.9 μm 左右的超细球形钴粉。采用二氧化碳气体钝化处理技术降低了钴粉的氧含量。采用制备的钴粉为超细晶粒硬质合金的粘结剂, 用低压烧结工艺制备出钴相高度分散、晶粒均匀的超细晶粒 YG10 硬质合金。其晶粒度为 0.4 μm, 矫顽磁力达 38.0 kA/m, 硬度大于 93.0 HRA, 抗弯强度高于 3 700 MPa。

关键词: 超细球形钴粉; 气体钝化; 超细晶粒硬质合金

中图分类号: TF 76.133

文献标识码: A

Preparation of spherical cobalt powder and its application in ultra-fine cemented carbides

TAN Xing-long^{1,2}, YI Mao-zhong¹, LUO Chong-ling¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Hunan Denli Technology Co. Ltd, Changsha 410111, China)

Abstract: Ultra-fine cobalt powder was prepared by the reduction of carbonate using a belt continuous boat-less reducing furnace in hydrogen. The influences of reduction temperature and time on the particle size of cobalt powder were studied. Ultra-fine spherical cobalt powder with particle size of around 0.9 μm was prepared at 420–460 °C for 180 min. The influence of CO₂ passivation treatment on the oxygen content of cobalt powder was discussed. Ultra-fine WC-10Co cemented carbides were prepared by vacuum/pressure sintering technology using the obtained cobalt powder as raw binder material. YG10 ultra-fine cemented carbide was prepared with uniform distribution of cobalt phase, homogeneous grain size of around 0.4 μm, hardness equal to HRA93.0, bending strength equal to 3 700 MPa and coercive force equal to 38.0 kA/m.

Key words: ultra-fine spherical cobalt powder; CO₂ passivation treatment; ultra-fine cemented carbides

超细晶粒硬质合金具有高强度、高硬度的特点, 已广泛用来制造集成电路板钻孔用的微型钻头、点阵打印机打印针头和精密工模具等^[1-4]。超细晶粒硬质合金对粘结剂原料钴粉的要求比较高, 不仅要求杂质及氧、碳含量低, 而且对粒度、粒度分布、颗粒形貌等也提出了要求。用超细钴粉不仅能获得高质量的硬质合金, 而且可以减少球磨混合时间和降低烧结温度^[5]。

超细钴粉的形貌一般要求是球形的, 一方面是因为球形颗粒具有最低的孔隙度和相对滑动摩擦因数, 优越的扩展性和延展性, 与其他物质混合时, 表现出良好的可混性^[6-7], 避免合金中钴池的出现, 有利于提高硬质合金的综合性能; 另一方面, 使用球形钴粉, 可降低操作过程中的粉尘浓度^[8-9]。因此粒度均匀的超细球形钴粉是高性能超细晶粒硬质合金的理想原料。目前,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50323008)

收稿日期: 2007-05-14; 修订日期: 2007-09-15

通讯作者: 易茂中, 教授, 博士; 电话: 0731-8830894; E-mail: yimaozhong@126.com

硬质合金工业普遍采用草酸钴还原法制备钴粉, 制得的钴粉粒度较粗, 且呈针棒状或树枝状, 在球磨过程与碳化钨等粉末难以混合均匀, 不能满足超细晶粒硬质合金生产的需要, 因此研究超细球形钴粉的制备非常重要。

制备超细晶粒硬质合金的 WC 粉末粒度很细, 活性高, 在烧结过程中极易长大, 因此必需采用合适的方法抑制晶粒长大。控制晶粒长大一般从两个方面考虑, 一是调整成分, 通过添加适量的晶粒长大抑制剂; 二是使用新型的快速烧结方法, 如低压烧结^[10]、热等静压等烧结^[11]、微波烧结^[12-13]、放电等离子体活化烧结(SPS)^[14]等。

原料颗粒形貌决定还原钴粉颗粒形貌^[15-17], 碳酸钴一般为粒度均匀的球形颗粒, 故可以生产球形钴粉, 且工艺简单, 粒度可以控制。因此, 本文作者以碳酸钴为原料, 带式无舟皿连续还原炉为还原设备, 研究超细球形钴粉的制备。并以超细碳化钨和自制钴粉为原料, 添加 0.3VC-0.6Cr₃C₂, 采用低压烧结工艺制备超细晶粒硬质合金。

1 实验

1.1 超细球形钴粉的制备及表征

以碳酸钴为原料, 用分解氨气体还原制备钴粉, 还原设备为带式还原炉, 其简图见图 1。将碳酸钴粉末平铺在钢带上, 通过钢带的传动带入还原炉的加热区进行还原, 还原温度范围为 420~480 °C; 还原时间为 150~210 min; 料层厚度为 45 mm; 氨分解气流量为 1.75 m³/h 左右。钴粉在冷却后期, 向炉内通二氧化碳气体进行钝化处理。

用马尔文激光粒度仪(Mastersizer 2000)检测粉末的费氏粒度; 用 TC-436 氧/氮分析仪测定氧含量; 用气体容量法测定碳含量; 用 JSM-6360LV 扫描电镜分析粉末样品的粒度及形貌; 用 EDTA 络合滴定法测定

钴的含量; 用原子吸收分光光度计测定杂质含量。

1.2 超细硬质合金的制备

以上述方法制备的超细钴粉和 0.3 μm 左右的碳化钨为原料, 按 YG10 配钴, 并添加 0.3VC-0.6Cr₃C₂, 将原料混合物在实验球磨筒中加无水酒精湿磨、干燥、压制, 采用低压烧结炉(500 kg/6 MPa)制备超细硬质合金。

对烧结体用 HRD-150 型电动洛氏硬度计测定硬度; 用 RG 型电子万能实验机测定抗弯强度; 用 93-1 型矫顽磁力仪测定矫顽磁力; 用 JSM-6360LV 扫描电镜观察晶粒度; 用 Falcon 能谱仪进行钴面扫描分析; 用金相显微镜观察金相。

2 结果与讨论

2.1 钴粉及其原料的形貌

图 2 所示为不同钴原料及其制备的钴粉 SEM 像。从图 2(a)、(c)可以看出, 碳酸钴颗粒呈球形, 粒度分布较均匀, 颗粒直径为 0.5 μm 左右。草酸钴晶体呈棒状纤维结构, 这种细长的晶粒在还原条件下变成长条链状晶粒, 很容易结团。

图 2(b)所示为碳酸钴制备的钴粉 SEM 像。可以看出, 颗粒形状是球形或类球形, 不规则形状较少, 粉末的颗粒直径约为 0.9 μm, 粉料粒度均匀, 分散性好, 团聚少。图 2(d)所示为草酸钴还原法制备的钴粉 SEM 像, 粉末颗粒呈针棒状或树枝状。图中两种原料生产的钴粉具有近似的费氏粒度, 但从 SEM 像可以看出, 球形钴粉的费氏粒度与扫描电镜图片中的颗粒大小一致, 而针棒状或树枝状的钴粉费氏粒度不能真实反应颗粒大小, 碳酸钴制备的钴粉粒度细。

由钴盐原料及其还原制备的钴粉 SEM 像可以明显看出, 原料颗粒的形貌决定着钴粉颗粒的形貌, 后者对前者有很大的依赖性和继承性, 这与文献[17-18]

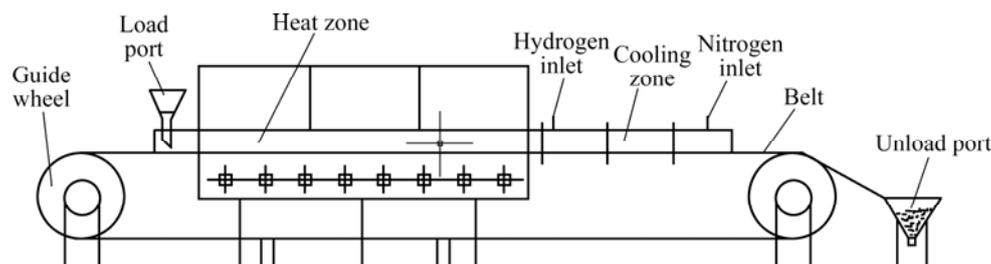


图 1 带式还原炉简图

Fig.1 Drawing of belt conveyor reducing furnace

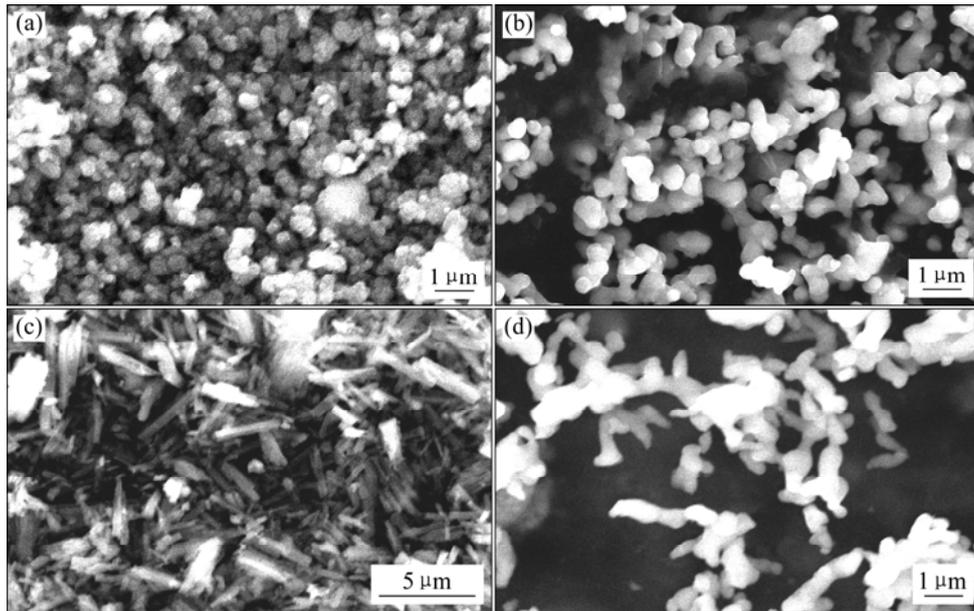


图 2 不同钴原料及其制备的钴粉的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of raw materials and cobalt powder: (a) Carbonate; (b) Cobalt powder starting from carbonate; (c) Oxalate; (d) Cobalt powder starting from oxalate

的结果一致。

2.2 超细钴粉制备的工艺及钴粉性能

钴粉的粒度受还原温度和时间的影响较大。图 3 所示为还原时间为 180 min 的条件下还原温度对钴粉粒度的影响, 可以看出, 随着还原温度升高, 钴粉的费氏粒度增大。图 4 所示是在 440 °C 的还原温度下还原时间与钴粉费氏粒度的关系, 随着还原时间的延长, 钴粉的粒度增大。可见, 在 420~460 °C 还原 180 min 左右工艺条件下可制备费氏粒度为 0.9 μm 左右的超细钴粉。化学成分见表 1, 从表 1 看出, 钴粉的纯度比较高。

2.3 钴粉的二氧化碳气体钝化

钴粉氧含量太高, 会影响硬质合金在烧结过程的碳平衡, 从而影响合金的组织 and 性能。超细钴粉有着高活性和大吸附量, 容易氧化。对钴粉进行钝化处理可以降低粉末活性, 从而降低氧含量。钝化主要包括气体钝化、液体钝化和联合钝化(即同时使用气体钝化剂和液体钝化剂), 气体钝化剂有二氧化碳、空气; 常用的液体钝化剂包括酒精、汽油等。

本文采用二氧化碳气体钝化, 还原好的钴粉在冷却后期, 关掉还原气体, 向炉内通二氧化碳气体, 钝化后的样品在空气中敞开放置 0.5 h, 装入试样袋并密封, 送测氧含量。表 2 所列为二氧化碳钝化处理对超

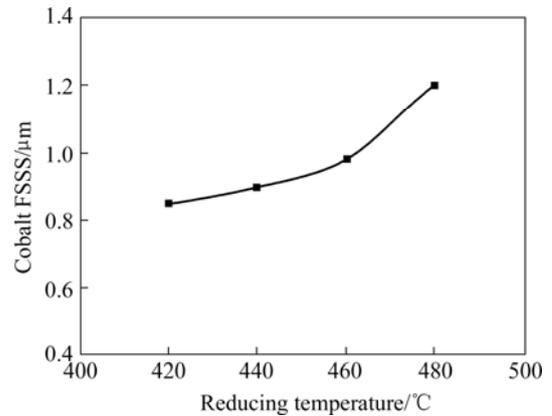


图 3 还原温度与钴粉粒度的关系

Fig.3 Effect of temperature on FSSS of cobalt powder

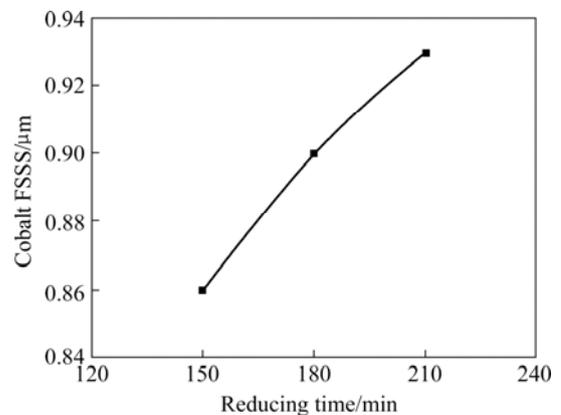


图 4 还原时间与钴粉粒度的关系

Fig.4 Effect of time on FSSS of cobalt powder

表1 钴粉的化学成分

Table 1 Chemical composition of cobalt powder (mass fraction, %)

Co	Ni	Fe	Ca	Mg	Cu	Mn
99.9	0.005	0.005	0.005	0.002	0.002	0.002
Zn	Cr	Al	Na	Si	C	
0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.024	

细钴粉氧含量的影响。由表2可以看出, 经过二氧化碳处理的钴粉氧含量明显降低, 这是因为未经钝化处理时, 钴粉在氢气中冷却, 而氢气中冷却的钴粉要吸收一定量的氢, 当这种钴粉暴露于空气中后, 吸附的氢与 O_2 反应生成吸附态 H_2O 。反应的热效应很大, 造成局部升温, 于是促进了钴与 O_2 的反应, 致使钴粉的氧含量增高。钴粉在 CO_2 中冷却时, 表面特别是活性位置吸附了一层 CO_2 , 可以减弱钴粉的氧化, 所以, 钴粉在 CO_2 中冷却氧含量要低些。

表2 二氧化碳钝化处理对超细钴粉氧含量的影响

Table 2 Effect of CO_2 gas passivation on oxygen content of Co powder

$d_{FSSS}/\mu m$	$w(O_2)/\%$	
	Passivated	Not passivated
0.85	0.28	0.45

2.4 低压烧结温度对合金晶粒度的影响

合金矫顽磁力(H_c)与WC晶粒度有着密切关系, 合金晶粒度是钴含量和矫顽磁力的函数, 当钴含量确定时, 合金碳化钨晶粒度随矫顽磁力的增大而减小^[19]。因此, 矫顽磁力可作为间接衡量WC晶粒大小的指标。合金矫顽磁力的测量简单、快速、重复性好。所以, 实验中用矫顽磁力来反映晶粒度随温度的变化情况。

表3所列为低压烧结温度对矫顽磁力的影响。可以看出, 烧结温度越高, 矫顽磁力越低, 说明合金晶粒越粗。图5所示为W-C-Co三元系状态图沿Co-WC线的垂直截面。由图5可知, 烧结温度越高, WC在液相中溶解度和溶解速度越大, 液相数量增加, 液相成分随烧结温度的升高沿液相线 bc 变化。在烧结保温阶段, 形成液相与未溶WC的两相平衡。冷却时, WC从液相析出, 沉积在未溶WC晶粒上, 至共晶温度时转变成WC+ γ -固溶体。可见, 溶解到液相中的WC越多, 析出的也越多。因此, 烧结温度稍有提高, 就能引起WC晶粒的明显长大。

表3 低压烧结温度对矫顽磁力的影响

Table 3 Effect of sintering temperature on coercive force of cemented carbides

Sintering temperature/ $^{\circ}C$	$H_c/(kA \cdot m^{-1})$
1 370	38.0
1 400	36.3
1 430	34.0

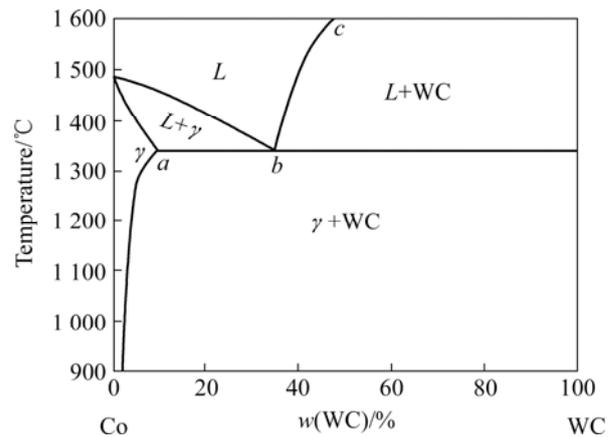


图5 W-C-Co三元系状态图沿Co-WC线的垂直截面

Fig.5 Phase diagram of WC-Co cemented carbides

2.5 超细硬质合金组织和性能

表4所列为超细晶粒硬质合金的性能, 表4列出了采用真空烧结和低压烧结两种工艺得到的硬质合金的性能。这些数据表明, 与普通的真空烧结相比, 低压烧结工艺能使硬质合金的硬度、强度及矫顽磁力等各项性能都有不同程度的提高, 显示了低压烧结工艺的优越性。

本实验在低压烧结工艺中, 烧结温度为1 400 $^{\circ}C$, 分别采用4、5和6 MPa 3个压力, 加压方式为先真空烧结, 然后在烧结后期对合金进行加压处理, 保压时间30 min, 从表4可以看出, 低压烧结能有效地消除合金中残余孔隙。在所论范围内, 压力大小对合金孔隙度和性能的影响不大。因此, 只需较小的压力, 就能明显提高合金性能。

合金的矫顽磁力可达38 kA/m, 说明钴在合金中分散比较均匀。图6为钴的面扫描分布图, 从图6的钴面扫描图也可以看出, 钴在合金中分布均匀, 无钴池等缺陷。

图7、图8所示分别为采用低压烧结工艺制备合金的金相照片和断口形貌照片。可以看出, 合金的晶粒比较均匀, 晶粒度在0.4 μm 左右。因此, 合金的硬度和强度都比较高。

表 4 超细晶粒硬质合金的性能

Table 4 Properties of ultra-fine cemented carbides

Sintering process	Sintering temperature/°C	Pressure(Time)	Bend strength/MPa	Hardness HRA	Coercive force/(kA·m ⁻¹)	Porosity
Vacuum sintering	1 400	—	2 600	92.0	35.0	A04
Vacuum/pressure sintering	1 370 °C, 30 min	4 MPa, 30 min	3 600	92.7	36.5	<A02
		5 MPa, 30 min	3 700	93.0	38.0	<A02
		6 MPa, 30 min	3 750	93.2	38.2	<A02

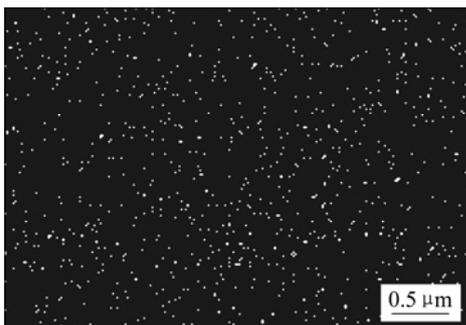


图 6 钴的面分布

Fig.6 Face distribution of cobalt

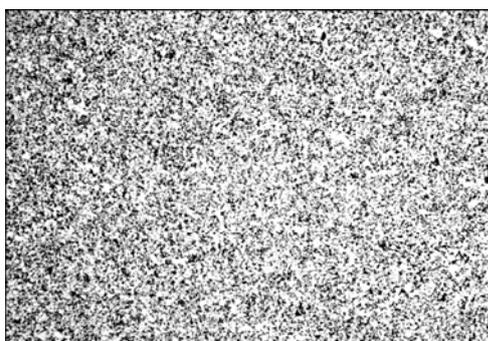


图 7 超细硬质合金的显微组织

Fig.7 Microstructure of cemented carbides

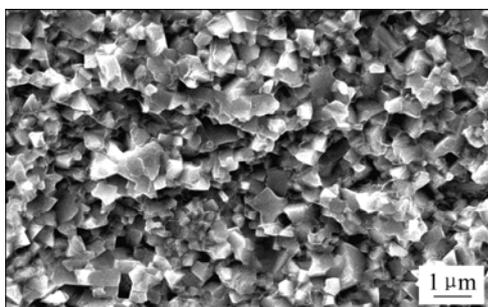


图 8 超细硬质合金的断口形貌

Fig.8 Fracture morphology of cemented carbides

这是由于球形钴粉在球磨过程中更加容易分散, 使硬质合金混合物中钴分布比较均匀, WC 晶粒周围

都粘有一层钴, 在合金烧结过程中可防止晶粒的聚集长大, 碳化钨颗粒重排过程进行得更快, 更易使碳化钨颗粒填充孔洞。同时由于钴相分散好, 有利于钴相填充合金中的孔隙, 也有利于在低压烧结过程中消除残余孔隙, 形成良好的合金组织, 使合金力学性能得到提高。

3 结论

1) 原料颗粒形貌决定着钴粉颗粒的形貌, 后者对前者有很大的依赖性和继承性, 用球形的碳酸钴可以制备球形或类球形的钴粉, 而棒状的草酸钴制备的钴粉呈针棒状或树枝状。

2) 以碳酸钴为原料, 在 420~460 °C 还原 180 min 左右, 可制备费氏粒度为 0.9 μm 的超细球形钴粉。

3) 二氧化碳气体钝化处理可将超细钴粉的氧含量从 0.45% 降至 0.28%。

4) 用超细球形钴粉制备的硬质合金钴相分散均匀, 减少了碳化钨颗粒聚集长大, 保证了良好的合金组织, 使合金力学性能得到提高。制备的 YG10 合金晶粒度为 0.4 μm, 矫顽磁力达 38.0 kA/m, 硬度 HRA 大于 93.0, 抗弯强度高于 3700 MPa。

REFERENCES

- [1] PRAKASH L J. Application of fine grained tungsten carbide based cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13: 257-264.
- [2] SPRIGGS G E. A history of fine grained hardmetal[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13: 241-255.
- [3] 吴晓东, 柴永新, 傅小明. 蓝钨制取超细钨粉的研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 570-572.
WU Xiao-dong, CHAI Yong-xin, FU Xiao-ming. Preparation of ultra-fine tungsten powders from blue tungsten oxide[J]. Chinese Journal of Rare Metal, 2005, 29(4): 570-572.

- [4] 王晓瑾. 超细晶粒硬质合金的研究与应用[J]. 江西冶金, 2006, 26(1): 37-40.
WANG Xiao-jin. Research and application of ultrafine grain cemented carbide[J]. Jiangxi Metallurgy, 2006, 26(1): 37-40.
- [5] ANON. Effect of cobalt particle size on the processing and properties of fine-grained WC/Co materials[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17(5): 385.
- [6] 陆厚根. 粉体技术导论[M]. 上海: 同济大学出版社, 1998: 62-63.
LU Hou-gen. Introduction of powder technology[M]. Shanghai: Tongji University Press, 1998: 62-63.
- [7] 张健. 硬质合金用钴粉的生产工艺比较[J]. 有色金属, 1998, 50(3): 109-113.
ZHANG Jian. Comparison of production processes of cobalt powders for hard alloys[J]. Nonferrous Metals, 1998, 50(3): 109-113.
- [8] 陈青林. 我国钴粉的生产现状和技术进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2001, 146: 34-38.
CHEN Qin-lin. Present status and technical development of China's cobalt powder industry[J]. Rare Metal and Cemented Carbide, 2001, 146: 34-38.
- [9] 刘鹏成, 王玉棉, 侯新刚. 新型超细钴粉的制备及添加剂对其性能影响[J]. 甘肃冶金, 2006, 28(1): 24-26.
LIU Peng-cheng, WANG Yu-mian, HOU Xin-gang. Preparation of newtype ultrafine cobalt powder and the effect of dispersants on properties[J]. Gansu Metallurgy, 2006, 28(1): 24-26.
- [10] 王冲, 邵刚勤, 段兴龙. 低压烧结纳米复合 WC-Co 粉末的研究[J]. 过程工程学报, 2004, 4: 527-530.
WANG Chong, SHAO Gang-qin, DUAN Xing-long. HIP sintering of nano-composite WC-Co powder[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4: 527-530.
- [11] AZCONA I, ORDONEZ A, SANCHEZ J M. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetal[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 4189-4195.
- [12] 史晓亮, 杨华, 邵刚勤. 微波烧结法制备 WC-10Co 硬质合金[J]. 中南大学学报, 2006, 37(4): 665-669.
SHI Xiao-liang, YANG Hua, SHAO Gang-qin. Preparation of WC-10Co cemented carbide by microwave sintering[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2006, 37(4): 665-669.
- [13] RODIGER K, DREYER K, GERDES T. Microwave sintering of hardmetals[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1998, 16: 409-416.
- [14] MAMORU O. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by spark plasma system[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 287: 183-188.
- [15] TIKKANEN M H, TASKINEN A, TASKINEN P. Characteristic properties of cobalt powder suitable for hard metal production[J]. Powder Metallurgy, 1975, 18: 259-282.
- [16] 袁平. 草酸钴沉淀工艺对钴粉粒度影响的研究[J]. 硬质合金, 2001, 18(1): 12-15.
YUAN Ping. Study of influence of cobalt oxalate precipitation process on cobalt powder size[J]. Cemented Carbide, 2001, 18(1): 12-15.
- [17] 高晋, 王洪军. 先驱物颗粒的形貌对钴粉形貌的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 3(2): 15-18.
GAO Jin, WANG Hong-jun. Influence of morphology of precursor particles on Co powder morphology[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2002, 3(2): 15-18.
- [18] 高晋, 陈青林. 活性球化剂对草酸钴形貌的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2001, 146: 20-22.
GAO Jin, CHEN Qing-lin. Influence of active spheroidization agent on the morphology of cobalt oxalate[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2001, 146: 20-22.
- [19] TOPIC I, SOCKEL H G, WELLMANN P, GÖKEN M. The influence of microstructure on the magnetic properties of WC/Co hardmetals[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 423: 306-312.

(编辑 陈爱华)