真空热分解法制备硬质合金用钴粉①

李 维 赵秦生
(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘 要 提出了草酸钴真空热分解制取钴粉的方案及新生钴粉的钝化处理方法。真空热分解法制取钴粉的效率高、成本低, 并且便于钝化处理。考察了真空热分解条件(温度、时间、草酸钴粒度等)对产物钴粉粒度和氧含量的影响。结果表明, 升高温度、延长时间能使制取的钴粉粒度增大、氧含量降低; 细粒草酸钴要在适当分解条件下才能制出细颗粒钴粉。还从使用添加剂(增加钴粉本身致密度)和钝化处理(减轻钴粉表面氧化)两方面探讨了降低钴粉氧含量的效果, 表明制草酸钴时添加添加剂 A 及对钴粉进行钝化处理都可使钴粉的氧含量降低。

关键词 真空 热分解 硬质合金 钴粉
中图法分类号 TF76.1371 TF76.133

工业技术的发展对硬质合金性能提出了越来越高的要求, 因而对粘接剂—钴粉的粒度、纯度和结构形态等指标的要求也越来越高, 钴粉的制备方法也越来越受重视。通常, 工业上制取 Co 粉的主要方法有如下几种: ①氢还原高纯氧化钴[1]; ②氢还原草酸钴; ③电解法制取钴粉; ④钴盐溶液高压氢还原[2, 3]; ⑤用乙二醇同时作溶剂和还原剂, 将含钴前驱物(如 $Co(OH)_2$、Co_3O_4、$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 等)溶解并还原; ⑥草酸钴热离解法等。目前, 用得最普遍的还是前两种方法, 但是, 在其生产过程中要消耗大量氢气, 而且实际耗氢量超过理论耗氢量的 3 倍, 如还原 1 kg 氧化钴, 实际用 H_2 量在 1 600 L 以上[4]; 其次为保证粉末层的透气性, 还要限制料层厚度, 这使生产效率降低。而草酸钴热离解法生产的 Co 粉不仅纯度高、粒度细, 很适合生产高品质硬质合金, 而且成本低、效率高, 正被越来越广泛地采用。

为进一步提高生产效率, 大大减少 H_2 用量, 甚至做到整个 Co 粉生产过程中根本不用氢, 本文提出了真空热分解法的设想, 并用实验证实了这种想法的可行性。

1 实验方法及结果

1.1 草酸钴制备

以 $Co(NO_3)_2$、$CoCl_2$ 和 $(NH_4)_2C_2O_4$ 为原料, 通过控制草酸铵的加入速度、溶液浓度、反应温度、搅拌强度以及表面活性剂的加入量, 制取不同粒度和形貌的草酸钴, 如柱状、粒状或针状草酸钴, 它们一般呈 α-型晶型结构。图 1 显示了柱状和粒状草酸钴的典型形貌, 其形状的差别是由制备条件的不同引起的。测得的 Fisher 粒度表明, 升高反应温度使草酸钴的粒度增大, Co^{2+} 浓度在 0.2~1.2 mol/L 之间变化对粒度影响很小, 极少量的表面活性剂可显著减小粒度。

制备了 4 种草酸钴样品, 其中样品 1、2 为纯草酸钴, 样品 3、4 为制备时加了添加剂 A 的草酸钴。A 是一种 Co^{2+} 沉淀剂, 使用添加剂 A 的目的是让 A 和 Co^{2+} 反应生成胶态产物分布在草酸钴中, 于随后的氢还原(少量氢气处

① 湖南省科委重点攻关基金资助项目 01-961-14 收稿日期: 1996-10-29; 修回日期: 1997-01-13
李维, 男, 31 岁, 博士研究生

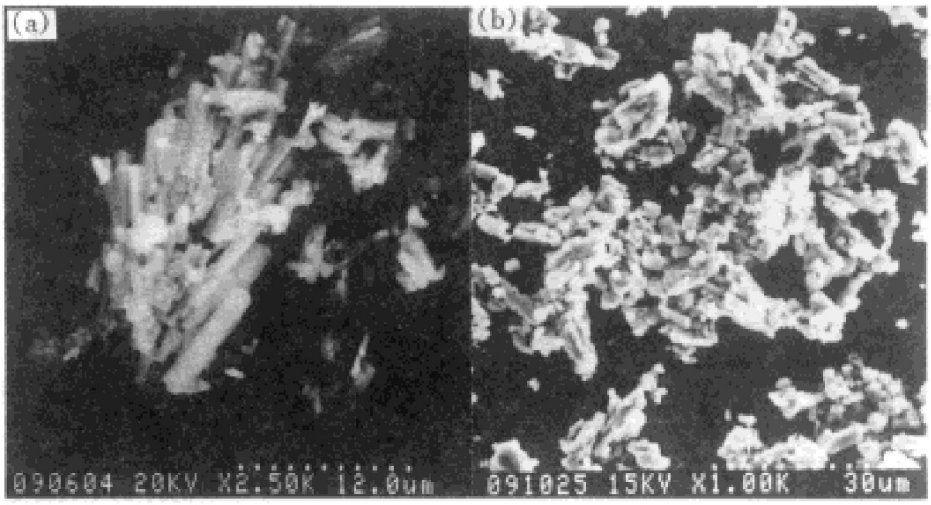

图 1 草酸钴的形貌

Fig. 1 Morphology of cobalt oxalate

(a) —Columnar cobalt oxalate; (b) —Corned cobalt oxalate

理一下) 过程中, 由胶态物生成的超细 Co 具有粘结作用而使由草酸钴分解生成的 Co 颗粒本身的致密度增大。

1.2 草酸钴真空热分解

草酸钴样品经 160 ℃真空干燥后, 放入自行设计的真空分解器中加热分解, 分解完毕后保持真空或通入保护气体冷却, 冷到室温后取出 Co 粉, 测量它的 FSSS 粒度、氧含量(可还原的氧)。对某些样品还进一步作了 BET 测量和 SEM 形貌观察。

取草酸钴(样品 1) 于 500 ℃温度下分别在真空中热分解 20、40、60 min。产物 Co 粉的检测结果如表 1 所示。

表 1 500 ℃下真空热分解不同时间制得的 Co 粉性能

Table 1 Properties of Co powder prepared by vacuum pyro-decomposition for different dwell time at 500 ℃

Decomposition time/min	Particle size/μm	Oxygen content/%
20	2.41	0.45
40	2.53	0.41
60	2.67	0.36

用同一草酸钴样品, 分别在 360 ℃、400 ℃、500 ℃、600 ℃真空热分解 20 min, 测得产物的性能如表 2 所示。

由于极细(1 μm 左右) 的 Co 粉容易氧化, 为了增强这种 Co 粉的惰性和降低氧含量, 在制草酸钴时加入一种不对钴粉的纯度产生影响的化学物质 A。由此, 并采用 500 ℃真空热分解 20 min 的工艺, 制得的钴粉性能如表 3 所示。

表 2 分解温度对钴粉性能的影响

Table 2 Effect of decomposition temperature on properties of Co powder

Decomposition temperature/℃	FSSS/μm	Oxygen content/%
360	Not fully decomposed	-
400	2.05	0.56
500	2.41	0.45
600	3.48	0.36

表 3 添加剂加入量对 Co 粉性能的影响

Table 3 Influences of additive on properties of Co powder

Mole fraction of A	FSSS of Co oxalate /μm	FSSS of Co powder /μm	Specific surface area /$m^2 \cdot g^{-1}$	Oxygen content /%
0	2.21	1.05	2.11	1.07
0.04	2.28	1.12	1.58	0.69

真空热离解法制得的钴粉形貌一般由草酸钴的形貌决定, 如以小粒状草酸钴为原料制出

的钴粉为类球状的, 而针状草酸钴制得的钴粉为针状。这两种钴粉的典型形貌如图 2 所示。

真空热分解制取的 Co 粉典型性能如表 4 所示。

从表 4 看出, 钴粉中镍含量较高, 但没有超出 0.6% 的限度(目前公认硬质合金钴粘结剂中含镍 0.6% 以下不会影响合金性能)。另外, 钙含量也显得略高, 其它杂质含量均在一般要求范围之内。

1.3　钴粉钝化处理

由草酸钴热分解生成的钴粉与由氧化钴氢还原产生的钴粉在微观结构上存在很大差别[5], 前者疏松, 后者颗粒较为致密。大的比表面意味着高活性和大吸附量。对于制造硬质合金来说, 高活性有利于烧结, 这是所希望的。然而, 这样的粉末也更易氧化(特别是粒度较小时), 如何保持粘结剂粉末的氧含量较低成了一个棘手的技术难题。

以下主要探讨应用气体钝化剂和液体钝化剂来钝化新生钴粉。

用真空热分解装置进行钴粉钝化的钴粉是以同一批次草酸钴作原料, 在相同条件下经真空热分解制取的。

1.3.1　气体钝化剂

经不同气体钝化剂钝化后的样品在空气中敞放半小时后, 装入玻璃瓶并密封, 送测氧含量。表 5 列举了用不同气体钝化剂处理对钴粉氧含量的影响。

1.3.2　液体钝化剂

钴粉冷却后, 将系统抽成真空, 让液体挥发进入不锈钢筒中, 使钴粉表面的活性位置优先吸附这些物质。不同液体钝化剂的钝化结果如表 6 所示。

1.3.3　联合钝化

用 CO_2、汽油和空气联合钝化后, 钴粉氧含量降至 0.39%。顺便指出, 对于我们制备的平均粒度为 30 nm 的钴粉, 如果不钝化, 取出后在空气中会自燃; 联合钝化后, 氧含量只有 1.92%。

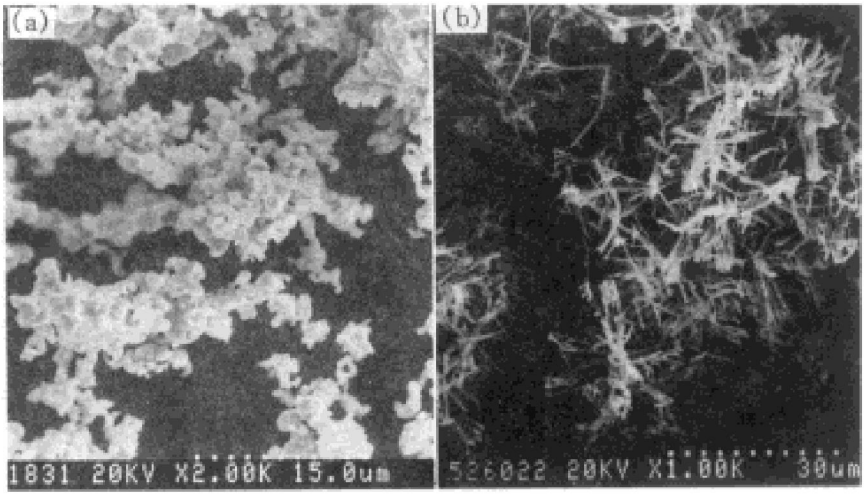

图 2　真空热分解制得的 Co 粉的典型形貌

Fig. 2　Typical morphology of Co powder made by vacuum pyro-decomposition

(a) —Spheroidal Co powder; (b) —Needle-like Co powder

表 4　600 ℃下真空热分解所得钴粉的性能

Table 4　Properties of Co powder made by vacuum decomposition at 600 ℃

Chemical composition/%										Loose density/g·cm^{-3}
Co	Ni	C	Fe	Si	S	Zn	Cu	Mn	Ca	
99.5	0.35	0.03	0.03	0.004	0.005	0.004	0.001	0.001	0.02	0.87

表 5 气体钝化剂对钴粉氧含量的影响

Table 5 Effect of gas passivants on oxygen content of Co powder

Passivant	Air	CO_2	CO_2+ air	Not passivated
Oxygen content /%	0.60	0.49	0.43	0.68

表 6 液体钝化剂对钴粉氧含量的影响

Table 6 Effect of liquid passivants on oxygen content of Co powder

Passivant	Not passivated	Alcohol	Gasoline
Oxygen content /%	0.66	0.53	0.47

2 讨论

制备草酸钴时，可通过改变反应条件来调整其粒度。提高反应温度使粒度增大，这是由于升高温度增大了草酸钴的溶解度而减小了沉淀形成时的相对过饱和度所致。加入表面活性剂后，减小了沉淀与溶液之间的界面张力，可由 Volmer[6] 推导的均相临界过饱和值 S/S_0 与界面张力 σ 的关系式解释。

$$(\ln\frac{S}{S_0})^2=\frac{16\pi\sigma^3V^2}{3k^3T^3\ln B} \quad (1)$$

式中 S、S_0 分别表示沉淀处于临界半径和大颗粒时的溶解度，V 为一个离子所占体积，k 表示 Boltzmann 常数，B 表示二元碰撞频率。当界面张力减小时，S 亦减小，于是造成草酸钴沉淀形成的相对过饱和度$(Q-S)/S$ 增大，使成核速度增大，因此草酸钴的粒度变细。

在草酸钴晶体中，不可避免地存在点缺陷、位错、杂质等不规整结构，它们连同晶体的表面、晶界等缺少对称性的地方，在热分解时首先(当然不是同等的)形成 Co 的晶核，然后长大。那些与 Co 晶核接触的草酸钴的离子排列是不连续的或不规整的，这些地方(界面上)容易发生反应，因此，反应以界面反应方式(也可称为自催化反应)进行。草酸钴分解时，由于每个钴原子周围有 6 个原子(2 个碳和 4 个氧)要离开晶格，因此最初形成的 Co 有很多孔隙而具有很大的比表面。草酸钴晶体的内部分解产生的 CO_2 以扩散的方式排出，由于 CO_2 的滞留，阻止了草酸钴分解反应的进行，这时分解速度受 CO_2 扩散控制。初生的 Co 孔隙很大，一旦形成了 CO_2 排出的通道，反应就会因 CO_2 的及时排出而加快，形成的反应界面面积也会更大，自催化作用进一步使分解速度加快。温度低时，产生的 CO_2 平衡分压小，同时 CO_2 的扩散系数低，难以形成 CO_2 的通道，所以分解速度很慢；而温度高时，分解速度呈指数级加快。

制草酸钴时加入添加剂 A，很明显地出现沉淀颜色变深的现象但基本上未改变草酸钴的形态。钴粉基本继承了草酸钴的外形，这与 Tikkanen[7] 的研究结果一致。

氢气中冷却的钴粉要吸收一定量的氢。与镍类似，吸附氢以活性很大的原子存在，当这种钴粉暴露于空气中后，吸附的原子态氢与 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，致使钴粉氧含量增高。

用适量空气钝化是为了限制钴与 O_2 反应的速度，避免出现可观的局部升温，以减轻钴粉的氧化程度。

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，多少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。

液体钝化剂钝化是利用易挥发液体的蒸汽，一方面被吸附于钴粉表面的活性位置，另一方面笼罩在钴粉周围，稀释了氧的浓度，使氧化反应速度变慢，二者皆有利于降低钴粉的氧含量。

联合钝化综合利用了气体钝化和液体钝化的作用，因此效果最好。

3 结语

(1) 用 $Co(NO_3)_2$、$CoCl_2$ 与 $(NH_4)_2C_2O_4$ 反应生成的草酸钴呈粒状或棒状甚至针状结

构。在不太高的温度下真空热分解时, Co 粉对草酸钴的形状有继承性。

(2) 提高草酸钴分解反应温度和延长保温时间, 会使 Co 粉的粒度增粗, 氧含量降低。

(3) 制备草酸钴阶段使用添加剂 A 可明显降低 Co 粉的氧含量。

(4) 使用气体钝化剂或/和液体钝化剂可使 Co 粉具有更低的氧含量。

REFERENCES

1 Le Songguang(乐颂光). Cobalt Metallurgy(钴冶金). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987: 321.

2 Wadsworth M E *et al*. Metallurgical Society Conference, 1964, 24: 345.

3 Kunda W *et al*. Hydrometallurgy, 1979, 4(4): 347.

4 Liu Guangjun(刘光俊). Cemented Carbide(硬质合金), 1992, 9(4): 243- 248.

5 Zou Xumei(邹序枚). Rare Metal & Cemented Carbide(稀有金属与硬质合金), 1994, (2): 10.

6 Kolthoff I M, Sandell E B *et al* eds. Analytical Chemistry Teaching Group of Nanjing Institute of Chemical Technology transl (南京化工学院分析化学教研组译). Quantitative Chemical Analysis(定量化学分析), Part 1. Beijing: People's Education Press, 1981: 285.

7 Tikkanen H *et al*. Powder Metallurgy, 1975, 18 (36): 259- 282.

PREPARATION OF COBALT POWDER FOR CEMENTED CARBIDES BY VACUUM PYROLYTIC DECOMPOSITION

Li Wei and Zhao Qinsheng

Department of Nonferrous Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT Cobalt powder is used as main binder in cemented carbide production. A proposal for producing cobalt powder by vacuum pyrolytic decomposition and passivation treatment of obtained powder was introduced, which has advantages of high efficiency, low production cost and convenience for passivation treatment. The influences of vacuum decomposition conditions (temperature, time and particle size of cobalt oxalate) on the particle size and oxygen content of cobalt powder were tested. The result showed that the particle size of cobalt powder increases and the oxygen content decreases with increase of temperature and dwell time. Fine cobalt powder can be obtained by using fine cobalt oxalate as precursor in combination with properly chosen decomposition conditions. The effect of additive and passivation treatment on reducing oxygen content of cobalt powder was also discussed. Adding reagent A in preparation of cobalt oxalate and passivation treatment can reduce the oxygen content of cobalt powder.

Key words vacuum　pyrolytic decomposition　cemented carbide　colbalt powder

(编辑　袁赛前)