

钴对硬质合金生产的影响及对策^①

欧应龙

(中南工业大学粉末冶金厂 长沙, 410083)

摘 要

描述了钴在硬质合金中的重要作用及其战略地位;分析了研制代钴金属或合金粘结剂的必要性、迫切性和可行性;讨论了代钴粘结剂及新型硬质合金的研制实践及其重要意义。

关键词: 钴 生产与供应 硬质合金 铁基粘结剂 镍基粘结剂 铁-钴-镍粘结剂

1 研制代钴金属或合金粘结剂的必要性和迫切性

1.1 钴在硬质合金中的作用及其战略地位

WC-Co 硬质合金于 1923 年问世。1926 年该合金首先被用于制做钨丝热拔模具。该类合金具有独特的耐磨损能力及抗压强度,从而最终被用于制造切削刀具、耐磨零件、顶锻工具、压模及采矿工具等。

硬质合金是由硬质的碳化物和软质的粘结金属所组成,碳化物为合金提供承受负荷的能力和耐磨性,粘结金属则通过它在室温下的塑性形变的能力而赋予硬质合金耐冲击的韧性。硬质合金是通过液相烧结而成的,粘结金属对硬质相的润湿对于获得良好的烧结制品起着非常重要的作用。自 1926 年 Kruppwidia 成功地生产出第一个 WC-Co 商品硬质合金以来,钴已成为 WC 硬质合金的万能粘结剂,其中 90% 以上的硬质合金以金属钴作为粘结剂。

美国是第一号钴金属消费大国,其用钴量约占世界总量的四分之一,且其中约 42% 用于制造硬质合金(包括耐热合金);我国则有 70% 的钴消耗量用于生产硬质合金。可见,钴对硬质合金生产具有重要影响。

钴的高功能合金钢与优质合金,多用于航空航天工业,例如制造飞机引擎与飞行器骨架等。钨钴硬质合金系列用于高硬度表面的切削刀具刀尖和采掘设备,以及外科手术耐用器械。有些强效永久性磁铁,也是钴合金制造。

正是由于钴具有上述优越性能,美国历来把钴作为储备金属,其国家防务储备中心在储备物资总值上,除钛和铁-铬外,现在钴已超过所有其他金属。由于钴的供给主要来自于政治动荡的中非地区,缺少安全保证,在美国战略储备清单上,钴一直处于“突出地位”。

1.2 钴的储量、生产与供给

钴的资源稀少又相对集中,且生产地区极不均衡。世界钴的生产主要集中于中部非洲。八十年代中期,扎伊尔、赞比亚两个产钴大国的产量,占世界总产量的 63%,对于世界钴的供给具有举足轻重的地位。其次为北欧的挪威与荷兰;俄罗斯;加拿大。以上六国共占世界钴产量的 97.2%,基本上囊括了世界钴的生产与供给。

八十年代上半叶,世界上钴的生产量基本呈上升趋势,至 1986 年达到巅峰,其后持续下降。扎伊尔与赞比亚政局动荡不稳,严重地影响了钴的生产与供给。1986 年至 1992 年世界各主要产钴国的钴生产情况见表 1。

^① 收稿日期: 1994 年 3 月 12 日

表1 1986—1992年世界钴的产量 (单位:t)

国家	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年	1991年	1992年 _m
扎伊尔	14 478	12 000	10 032	9 311	10 033	8 790	6 625
赞比亚	4 344	4 490	4 987	4 490	4 844	4 817	4 610
挪威	1 574	1 575	1 852	1 946	1 831	1 983	2 300
加拿大	2 226	2 527	2 356	2 123	2 068	2 208	2 151
芬兰	1 348	1 234	1 132	1 295	1 109	1 503	2 100
其他	1 012	389	315	301	447	394	339
西方世界合计	24 982	22 215	20 674	19 466	20 332	19 695	18 125
俄罗斯	4 900	5 300	5 300	5 300	4 500	4 500	4 000
其他		270	270	270	325	350	300
世界合计	29 822	27 785	26 244	25 036	25 157	24 545	22 425

钴的供货与需求情况复杂,很不稳定,致使钴的价格波动幅度较大。据预测,中非政局动荡,供货困难;俄罗斯经济不稳定,出口前景不明朗,钴的价格存在若干难以确定因素,但基本上仍有上扬趋势,表2列出了1993年下半年世界钴的市场价格。

表2 1993年下半年鹿特丹钴市价格

日期	品名	价格/美元·kg ⁻¹
7月7日	钴 99.8%(阴极)	27.56~29.21
	钴锭 99.3%	20.94~22.60
7月26日	钴 99.8%(阴极)	27.00~28.66
	钴锭 99.3%	22.60~23.70
8月6日	钴 99.8%(阴极)	23.35~27.56
	钴锭 99.3%	22.05~24.26
8月27日	钴 99.8%(阴极)	26.99~28.00
	钴锭 99.3%	24.69~25.79
9月6日	钴 99.8%(阴极)	26.89~28.00
	钴锭 99.3%	24.47~25.57
9月15日	钴 99.8%(阴极)	26.45~27.55
	钴锭 99.3%	24.24~25.35
10月6日	钴 99.8%(阴极)	26.45~27.55
	钴锭 99.3%	24.25~25.35
10月27日	钴 99.8%(阴极)	26.23~27.12
	钴锭 99.3%	24.03~24.91
11月9日	钴 99.8%(阴极)	24.72~25.83
	钴锭 99.3%	22.08~23.18
11月29日	钴 99.8%(阴极)	24.69~25.79
	钴锭 99.3%	22.04~23.14
12月8日	钴 99.8%(阴极)	25.35~26.46
	钴锭 99.3%	22.49~23.59
12月18日	钴 99.8%(阴极)	31.96~34.16
	钴锭 99.3%	29.75~31.96

1.3 研制代钴金属或合金的必要性和迫切性

据1977年勘查估计,按照1975年的消耗量计算,目前探明的450万吨的钴矿石储量尚可用78年,而在另外公布的资料中估计的钴矿石储量还要少些,只能再用35—60年。

因此,鉴于钴的资源极其有限及世界局势与销售战略引起的钴价波动,研制全部或部分代钴的金属或合金粘结剂,对硬质合金生产来说不仅是必要的,而且十分迫切。

2 研制代钴粘结剂可行性分析

2.1 硬质合金对粘结剂的需求

通常,硬质合金中的粘结剂能够赋予硬质合金所要求的塑韧性,并使人们能在远低于高熔点硬质合金熔点的温度下将其制成零部件。最佳的粘结剂应该能完全润湿高熔点硬质合金;对硬质合金的溶解能力与温度密切相关;不易形成有害的第三相;与硬质合金有良好的物理-化学、热学、力学性能相容性,从而使硬质合金复合材料获得所需的塑韧性。元素周期表中的铁族元素,即铁、钴、镍具有相似的性能,在某种程度上能满足上述要求。

Holleck 评述并总结了 Fe-W-C、Co-W-C 和 Ni-W-C 系统的三元相图,发现上述三个系统均存在一个 WC 与 Fe(或 Co、Ni)的准平衡,且在亚化学计量碳量之下,在很宽的范围内有三个复杂碳化物形成。WC-粘结剂合金两相区,由铁→钴→镍朝高溶钨量方向变化,也就是说,在 WC-Fe 系统中应加入过量碳以防止复

杂碳化物的形成,在 WC-Ni 系统中应加入亚化学计量值的碳量,以免出现游离碳。

众所周知,WC 硬质合金的最高强度值只能在不出现第三相 η -碳化物或游离碳的前提下(即在两个区内)获得。近几年来,人们用 Calphad 方法计算了 Fe-W-C、Co-W-C、Ni-W-C 及 Fe-Co-Ni-W 相图。计算表明,通过适当选择碳含量,能生产出两相硬质合金,且与粘结剂的成分无关。但业已证实,在含铁粘结剂中,应比在无铁粘结剂中更严格地控制碳含量。

2.2 研制代钴粘结剂可行性分析

在研究过渡金属-粘结剂有关文献的基础上,Ogwa 等认为金属的电子排布可能对在烧结过程中发生的动力学反应起重要作用。假设过渡金属的 d 层电子排布是选择合适的烧结活化剂的重要因素,对于具有 d 电子结构的过渡金属或化合物与具有 d 电子结构的过渡金属或粘结剂(x 、 y 代表不饱和 d 壳层的电子数),当满足 $x + y = 11$ 的条件时,则粘结剂的效果最佳。

钨具有不饱和的 $5d^4$ 轨道(即 $x = 4$),而钴具有不饱和的 $3d^7$ 轨道(即 $y = 7$),故满足 $x + y = 11$;对铁、镍则分别有 $x + y = 10$ 和 $x + y = 12$,因此可以选择满足上述条件的合金。

3 研制代钴粘结剂的实践

3.1 铁基粘结剂

因铁的储量和产量很大,价格便宜,在一些性能上与钴接近,因此,最早研究的就是以铁代钴合金。由于铁对 WC 的润湿性差,WC 在铁中的固溶度过高,以及形成 Fe₃W₂ 型的脆性二元碳化物,与 WC-Co 合金相比,其强度很低。此外,由于铁易生锈有碍外表美观,所以,以纯铁作粘结剂的 WC-Fe 合金未能得到发展。

3.2 镍基粘结剂

由于镍和钴性能相似,且价格相对便宜,储量相对较广,分布相对较高,因此是钴的最佳代用品。WC-Ni 的 TRS 值与 WC-Co 合金相当,但硬度比后者低 100—200HV。两种粘结剂

的主要差别是钴具有较高的加工硬化率。镍具有比钴高很多的断裂应变,但二者的断裂应力相当。镍的延性约为钴的 2 倍,因此,从较好的断裂韧性来看富有吸相力。用镍部分代钴可获得介于镍和钴之间的性能及更好的综合性能。研究结果还表明,Co-W-C 合金具有很高的应变硬化速率。由于 γ' 相的沉淀硬化作用,Ni-W-C 类合金的强度可与 Co-W-C 合金匹敌。往 Ni-W-C 合金中添加铬和锰的固溶强化也很成功,且固溶强化作用和 γ' 相的沉淀硬化相结合,使 Ni-W-C-Cr-Mo 合金性能优于 Co-W-C 合金。所以,采用镍基粘结剂能生产出性能优于常规 WC-Co 合金的硬质合金。

3.3 Fe-Co-Ni 合金粘结剂

向 Fe-Ni 合金中添加 Mo、Ti 及 Al,可通过沉淀强化作用提高合金强度。在 Fe-Ni 合金中添加 Mo 和 Co 可使该合金获得很高的强度。Co 对 Fe-Ni 合金的强化作用反应在 Fe-Ni 合金的强度变化上,添加 Co 可使 Fe-Ni 合金的强度由 700 MPa 提高到 1 600—2 480 MPa。Co 能提高 Fe-Ni 合金的马氏体转变温度,并通过相变和有序-无序反应提高合金强度。C 是能够大大改善 Fe-Ni 合金性能的另一合金元素。富铁的马氏体型 Fe-Co-Ni-W-C 合金,其硬度超过 HV450,而 Co-W-C 的硬度只有约 HV350。故选择这类合金做 WC 基硬质合金的粘结剂是合适的。

综上所述,通过选用成分经过优化的铁基、镍基合金作粘结剂的 WC 基硬质合金,就硬度、断裂韧性及抗弯强度等力学性能而言,可以与 WC-Co 硬质合金相媲美。在磨料磨损、耐腐蚀、耐侵蚀等方面,采用镍、钴基粘结剂可以获得优于 WC-Co 的硬质合金。

4 我国研制代钴粘结剂及新型硬质合金的实践与意义

4.1 研制实践

传统的硬质合金由难溶金属(主要是钨)的

硬质化合物和粘结金属组成。随着超合金、化工等产业的迅猛发展,钴的消费急剧膨胀,钴的供需矛盾日益加剧。况且我国70%的钴消耗用在硬质合金生产上,因此,寻找钴的替代金属或合金充当粘结剂,研究和开发新一代硬质合金显得十分迫切。

五十年代,我国硬质合金工业曾生产过WC-Fe/Ni硬质合金。在铁中加入一定数量的镍,可以改善润湿性,同时铁与镍形成固溶体,使合金性能得到改善。但由于Fe-Ni作粘结剂的合金,其粘结相的结构为奥氏体和铁素体,其体积比为90:10,合金强度虽有所提高,但仍低于WC-Co合金,特别是合金耐热性差,不能用作要求高耐磨性的切削工具。

1980年开始,东北大学以李规华教授为首的“稀土应用科研组”着手研究“中国特色的稀土硬质合金系列”,能通过添加稀土提高硬质合金质量。1980—1983年间,他们先后解决了加入稀土的种类、加入方式(包括形态)、最终含量等关键问题。实验结果表明:湿磨中添加少量稀土元素,如镧、铈、钕、镨、钇等,或者是混合稀土元素,都能使硬质合金的室温抗弯强度有明显提高,其提高幅度达15%以上;稀土添加剂的最佳含量为0.2%—0.4%。在1982年的全国第二次钨业会议上发表了“稀土元素对钨质合金性能影响的初探”一文。打破了国内多年的沉寂,引发了国内研究热潮。从1983年以后,他们结合实际开始研制稀土硬质合金新牌号。例如,针对航天工业中的“红缨”产品零件中钛合金和低磁不锈钢难加工材料的精加工关键,研制了602MM、710MM稀土硬质合金新型刀具材料,与原牌号YG6X、YA6合金牌号相比,其耐用度提高4—6倍,生产率提高2倍以上,且零件精度大大提高。1984年,他们针对国内引进的“带式输送机清扫器”中的硬质

合金刮片,研制了稀土硬质合金牌号840MM(即YT8R),其使用寿命达16个月,超过当时日本同类产品寿命的1.5倍。每年可节约外汇100万美元。1986年,他们与北京有色总院、株洲硬质合金厂、自贡硬质合金厂一道参加了国家的“七五”攻关项目,承担了YG6R稀土硬质合金与生产工艺的研究,经过四个单位通力合作,共研制成功四个稀土硬质合金牌号。稀土硬质合金虽然不能直接减少钴的消耗量,但这类合金强度高,耐用性好,使用寿命长,从而间接地节约了钴的消耗量。

在无钴少钴硬质合金研究方面,中南工业大学粉末冶金厂做了大量实际工作。1992年该厂研制成功了N309、N308两个牌号的硬质合金,经矿山现场凿岩试验和用户使用证明,其使用性能分别与该厂生产的国优产品YJ1合金和部优产品YJ2合金相当,且价格便宜,制造成本降低约15%。

4.2 研制和开发代钴新型硬质合金的意义

(1) 降低硬质合金制造成本10%—15%,从而明显地提高企业经济效益。据有关资料预测,到2000年我国矿用凿岩硬质合金年产量将达到1500吨左右,今后,每年国内矿用硬质合金1/3采用代钴新型硬质合金,可为企业新增效益800万多元,为国家减少进口钴28吨,节约外汇约140万美元。

(2) 对我国硬质合金材质更新换代具有重要意义,使我国在少钴或无钴新型硬质合金的研究和生产技术上达到当代国际先进水平。

(3) 使我国硬质合金工业摆脱钴资源困扰,有利于“振兴钨业”。

(4) 从长远意义上讲,新型硬质合金的开发不仅仅限于钴材料的“代用”,还可以提供各种具有特异性能的新型特种硬质合金,更好地为国民经济的各个应用领域提供服务。