

化学包裹粉工艺制备粗晶粒 WC-Co 硬质合金

吴厚平, 张立, 王元杰, 黄伯云, 程鑫

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以费氏粒度为 $8.06\ \mu\text{m}$ 的 WC 粉与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (TEA) 为还原剂制备 WC-12%Co(质量分数)包裹粉, 以包裹粉为原料制备 WC-12%Co 硬质合金。采用扫描电镜观察包裹粉与合金中 WC 晶粒的立体形貌, 采用 X 射线衍射仪分析粉末的物相组成, 采用比表面积分析仪分析 TEA 还原产物多孔泡沫 Co 的比表面积, 采用金相显微镜观察合金的组织结构。结果表明: 包裹粉中 Co 为纯 fcc 高温相结构, 呈多孔泡沫状纳米组装结构形式包裹在 WC 粉末表面; WC-12%Co 合金组织结构均匀, 平均晶粒度为 $4.8\ \mu\text{m}$, WC 晶粒结晶完整、呈规则多面体形状。

关键词: 硬质合金; 粗晶粒 WC; 纳米 Co; 泡沫 Co; 有机物还原

中图分类号: TF125.3

文献标志码: A

WC-Co cemented carbide from porous spumous cobalt enwrapped WC powders by chemical route

WU Hou-ping, ZHANG Li, WANG Yuan-jie, HUANG Bai-yun, CHENG Xin

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The WC-12%Co (mass fraction) cemented carbide with an average grain size of $4.8\ \mu\text{m}$ and homogeneous microstructure was prepared from porous spumous cobalt enwrapped tungsten carbide powders produced by a novel chemical route. The tungsten carbide powder with Fisher sub-sieve sizer granularity of $8.06\ \mu\text{m}$ and cobaltous nitrate hexahydrate were used as the starting materials, and the triethanolamine (TEA) was used as the reducer. The phase constitutes and morphology of the powders were investigated by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy, respectively. BET specific surface area analyzer was used to analyze the porous spumous cobalt reduced with TEA. The microstructure of WC-Co cemented carbide was observed by metallographic microscopy. The results show that, in the cobalt enwrapped WC powders, cobalt exists in pure face centered cubic structure in the form of nano particles assembly. The tungsten carbide grains in the alloy are characterized by regular polyhedron morphology and high degree of crystalline perfection.

Key words: cemented carbide; coarse WC grain; nano-sized cobalt; porous spumous cobalt; organic reduction

按国际最大的硬质合金生产企业——Sandvik 公司有关硬质合金的分类标准^[1], 合金中 WC 晶粒度为 $3.5\sim 4.9\ \mu\text{m}$ 、 $5.0\sim 7.9\ \mu\text{m}$ 、 $8.0\sim 14\ \mu\text{m}$ 的硬质合金分别为粗晶粒、超粗晶粒和特粗晶粒硬质合金。Sandvik 公司粗、超粗和特粗晶硬质合金的生产采用复合粉工

艺, 其复合粉制备工艺有 2 种, 即溶胶-凝胶(Sol-gel)法与多元醇液相还原法^[2-3]。在 Co 含量相同的条件下, 与传统的中、粗晶粒硬质合金相比, 超粗、特粗晶粒硬质合金具有极高的热导率, 较好的抗热疲劳与抗热冲击性能, 主要用于极端工况条件下软岩的连续

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50823006; 50574104); 工信部科技重大专项资助项目(2009ZX04012-032-02); 湖南有色集团-中南大学有色研究基金资助项目(Y2008-01-008)

收稿日期: 2009-07-20; 修订日期: 2009-12-09

通信作者: 张立, 教授, 博士; 电话: 0731-88876424; E-mail: zhangli@mail.csu.edu.cn

开采(如采煤和地铁建设)与现代化公路、桥梁的连续作业(如挖路和铺路),以及冲压模、冷镦模和轧辊等^[2-3]。这类合金的市场需求量占硬质合金市场需求总量的10%以上,具有非常广阔的市场前景。

制备晶粒度大于4.5 μm的硬质合金对传统硬质合金生产工艺是一项极大的挑战。传统硬质合金混合料是以难熔金属碳化物与铁族金属(Co、Ni和Fe)为原料,按一定的球料比与液固比(有机介质)在球磨机中湿磨20~72 h来制备的。长时间湿磨的目的之一是保证混合料中各组元分布的均匀性。由于湿磨过程中WC二次颗粒与一次颗粒容易破碎,即使采用费氏粒度(FSSS)高达25 μm以上的WC原料,湿磨时间缩短至16~24 h也难以制备出晶粒度大于4.5 μm的硬质合金^[4-5]。为了探讨粗晶粒硬质合金的制备途径,张立等^[6]曾经探索过干混合对硬质合金组织结构的影响。结果表明:由于干混合不会对WC粉末产生破碎作用,采用干混合工艺制备硬质合金,合金中WC平均晶粒度接近原料粉末的电镜观测粒度、WC晶粒分布均匀,但干混合制备的混合料中WC颗粒粗大、存在大量二次颗粒硬团聚体,压坯中易产生大孔洞与未压好等缺陷,这类缺陷难以通过液相烧结得到有效消除。在上述研究基础上,本文作者将探索一种粗晶粒硬质合金的制备方法,即基于有机物还原反应机理的化学包裹粉工艺。

1 实验

实验所用原料为WC粉,分析纯 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (TEA)以及有机溶剂。其中WC粉末的费氏粒度(FSSS)为8.06 μm,总碳为6.13%(质量分数)。

按WC-12%Co成分进行配料。将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于一定量的有机溶剂中,按一定的摩尔比($n(\text{TEA}):n(\text{Co}^{2+})$)加入TEA形成 Co^{2+} 络合溶液。将经预处理的WC粉末加入至上述溶液中,搅拌混合、干燥得到混合物前驱体。将前驱体在550 °C以上的温度于惰性气氛中进行化学反应,反应完成后进行随炉缓慢冷却,从反应温度冷却到室温的时间约为10 h。在反应产物WC-Co包裹粉中掺入成形剂,随后压制成6.85 mm × 8.04 mm × 24.74 mm的条形试样。合金的烧结在压力烧结炉中进行,烧结温度为1430 °C,保温时间为60 min,Ar压力为5.6 MPa。

采用Rigaku Dmax /2550VB X射线衍射仪分析粉末的物相组成,重点考察TEA还原 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 产

物的物相特征;采用JEOL JSM-6490 LV型扫描电镜观察包裹粉与合金中WC的晶粒形貌,重点考察包裹粉中Co的赋存状态与形貌特征;采用Quantachme Monosorb 直读式比表面积分析仪分析样品的比表面积,重点考察TEA还原法制备的Co粉粒度特征;采用Olympus PMG3型金相显微镜观察WC-Co合金微观组织结构,重点考察合金的孔隙度与合金中WC的晶粒度;采用传统截距法测量合金中WC的晶粒度。

2 结果与分析

2.1 WC-Co包裹粉的物相组成

为了检索可能存在的微量物相,将XRD谱的纵坐标进行拉长放大处理,以提高对图谱的分辨率。图1所示为纵坐标拉长放大后包裹粉以及原料WC粉末的XRD谱。由图1可知,通过TEA还原反应,Co得到完全还原,并以fcc高温相结构存在;但包裹粉中存在少量的 W_2C 相。对照图1(a)与(b)可知,包裹粉中存在的 W_2C 来源于WC原料,是原料未碳化完全所致;由于煅烧温度低于WC的脱碳分解温度,在WC-Co包裹粉制备过程中,WC的物相未发生改变。

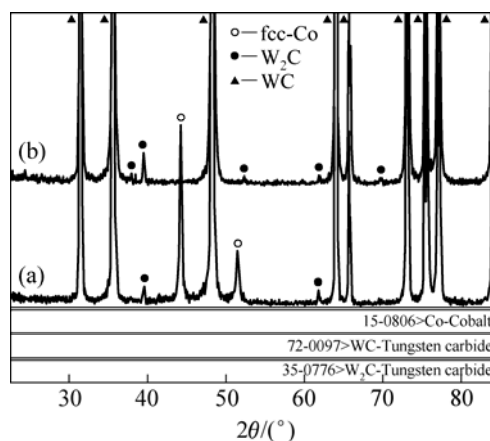


图1 WC-Co包裹粉末及原料WC粉的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of cobalt enwrapped tungsten carbide powders (a) and WC powders as starting material (b)

纯金属钴具有2种同素异构体,即面心立方(fcc)结构的高温相 β -Co和密排六方(hcp)结构的低温相 α -Co。通常情况下,由高温随炉冷却至417 °C左右时会发生由 β -Co $\rightarrow$ α -Co的马氏体相变。但研究发现^[7-10],Co的马氏体转变温度具有纳米尺寸效应,在纳米尺度范围内,马氏体转变温度随粉末粒度的减少而降低。其中,OSAMU等^[7]对磁控溅射方法制备的

纳米 Co 粉的研究结果表明,当颗粒尺寸不大于 20 nm 时,Co 具有纯 fcc 结构;当颗粒尺寸在 20~30 nm 时,Co 具有 fcc 和 hcp 混合结构;当颗粒尺寸不小于 40 nm 时,Co 以 hcp 为主体相。

为了探索 WC-Co 包裹粉中 Co 以纯 fcc 高温相结构存在的原因以及包裹粉中 Co 的粒度特性,采用与 WC-Co 包裹粉相同的制备工艺参数制备泡沫状纯金属 Co 粉末。图 2 所示为 TEA 还原法制备的泡沫状 Co 粉的 XRD 谱。由图 2 可知,Co 以 fcc 与 hcp 2 种结构形式存在,但 hcp-Co 对应的衍射峰强度很低,说明 hcp-Co 的含量很低,fcc-Co 为主体相。比表面积分析结果表明,粉末的 BET 比表面积为 $25.56 \text{ m}^2/\text{g}$,比表面积平均径为 25.38 nm。由物相与比表面积综合分析结果,并结合前人的研究结果^[7-10]可以推断,Co 在缓慢冷却过程中的马氏体相变温度受纳米尺寸效应的影响明显降低,从而使 Co 的 fcc $\rightarrow$ hcp 转变受到抑制。

对比图 1 与 2 可知,WC-Co 包裹粉的 X 射线衍射谱中不存在 hcp-Co 相。这可能是因为 WC-Co 包裹粉中 Co 的质量分数仅为 12%,其中 hcp-Co 含量更低,超出仪器的检测范围所致。同时,也不排除由于 WC 物相的存在使 TEA 还原产物——Co 粉末粒度进一步变小所导致的纳米尺寸效应更显著的可能性。

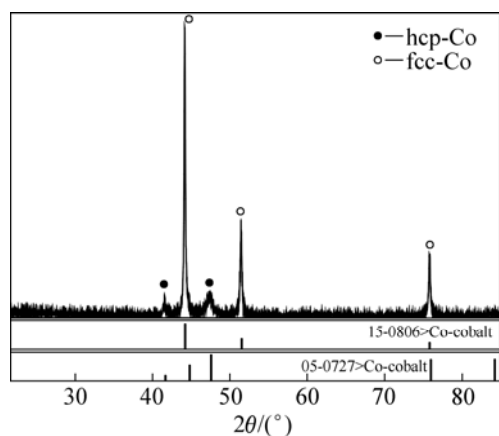


图2 TEA 还原法制备的纳米 Co 粉的 XRD 谱

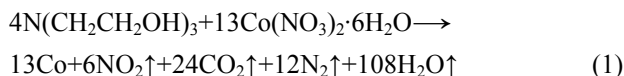
Fig.2 XRD pattern of nano-sized Co powders by TEA reduction

2.2 WC-Co 包裹粉的形貌

反应产物 WC-Co 包裹粉的 SEM 像如图 3 所示。由图 3 可以看出,WC-Co 包裹粉中 Co(图中深色相)以多孔泡沫状形式包裹在粗大 WC 颗粒表面;由于 WC 颗粒粗大,而且 Co 含量较低,Co 对 WC 的包裹存在微观不均匀性。

TEA 用途较广,除用作络合剂^[11-12]与分散剂^[13]

外,还可用作还原剂^[14-15]。在高温与 N_2 保护性气氛下,TEA 与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 发生以下化学反应:



由化学反应方程式(1)可知,高温下 TEA 与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 发生强烈的氧化还原反应,并伴生大量气体产生。正是由于气体的通道作用使 Co 相呈现多孔泡沫状纳米组装结构。

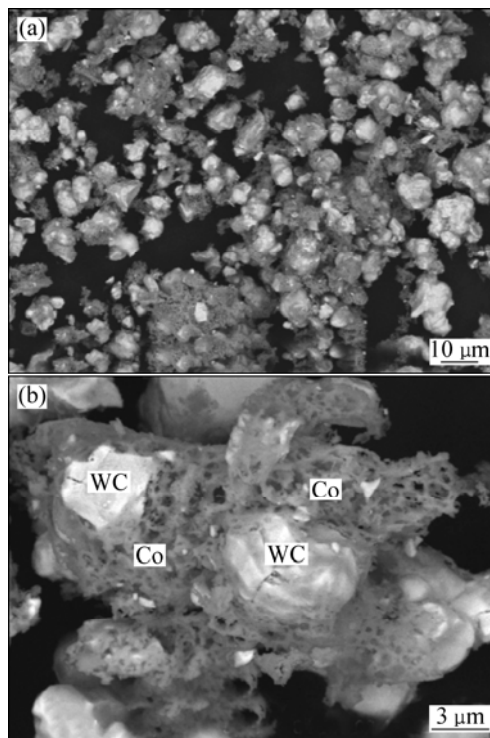


图3 WC-Co 包裹粉末的 SEM 像

Fig.3 SEM images of cobalt enwrapped tungsten carbide powders

2.3 WC-Co 合金的组织结构

合金的金相组织结构观察结果表明,合金没有出现过热现象,合金孔隙度小于 A02 (0.02%,体积分数),达到压力烧结硬质合金的孔隙度控制水平。尽管 WC-Co 包裹粉中 Co 对 WC 的包裹存在微观不均匀性,但是通过烧结,Co 的扩散均匀化,合金中 Co 粘结相与 WC 晶粒分布均匀。采用截距法测得合金中 WC 平均晶粒度约为 $4.8 \mu\text{m}$ (见图 4(a))。图 4(b)为同一批 WC 原料,采用传统湿磨工艺(湿磨 36 h,球料比 4:1)制备的同成分合金的金相组织照片,合金的平均晶粒度在 $1.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$,明显小于化学包裹粉工艺制备的合金的平均晶粒度。显然,这是化学包裹粉工艺避免了 WC 过度破碎的结果。

在 1430 温度下烧结,合金没有出现过热现象。

这一结果表明, 依附在 WC 颗粒上的多孔泡沫状纳米组装 Co 在烧结过程中没有出现明显的纳米尺寸效应所导致的熔点降低现象, 这可能与 Co 粉末的粒度偏大以及高度团聚态存在形式有关。

为了进一步观察新工艺制备的合金中 WC 晶粒的结晶形貌, 采用盐酸煮沸法^[16]除去合金中的 Co 粘结相, 使合金解体。图 5 所示为合金中 WC 晶粒的 SEM 三维立体形貌。由图 5 可看出, 合金中 WC 晶粒结晶完整, 呈规则多面体形貌, 具有典型的溶解析出液相烧结特征。

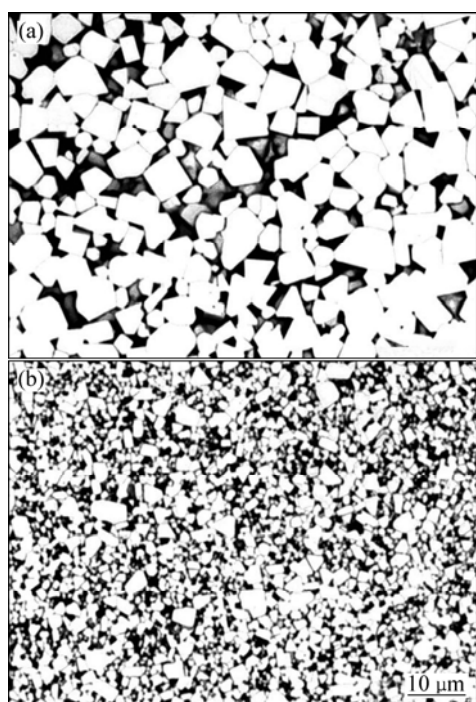


图 4 WC-12%Co 合金的金相组织

Fig.4 Metallographic structures of WC-12%Co alloys produced by spongy cobalt enwrapped WC powders by chemical route (a) and conventional route (b)

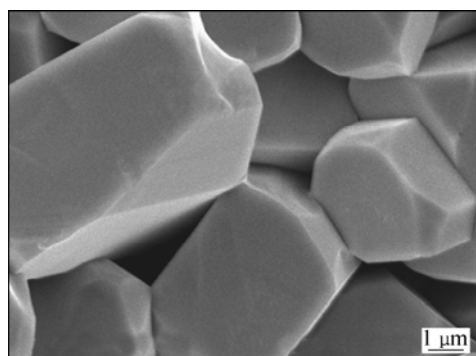


图 5 新工艺制备的 WC-12%Co 合金中 WC 晶粒的 SEM 三维立体像

Fig.5 SEM 3D image of WC grains in WC-12%Co alloy prepared by chemical route

3 结论

1) 采用 TEA 还原法成功地制备了 WC-Co 包裹粉, 包裹粉中 Co 以 fcc 高温相结构存在、呈多孔泡沫状纳米组装结构形式包裹在 WC 粉末表面。

2) 通过控制包裹粉制备工艺, 可保证 WC 的物相不发生改变。

3) 化学包裹粉工艺可以解决传统湿磨工艺难以制备晶粒度不小于 4.5 μm 的粗晶粒硬质合金的难题, 为制备粗和超粗晶粒 WC-Co 硬质合金提供了新途径。

REFERENCES

- [1] Sandvik Hard Materials. Technical info\ understanding cemented carbide grain size[EB/OL]. <http://www.sandvik.com>, 2004-11-04.
- [2] ÅKERMANN J, ERICSON T. Cemented carbide body with improved high temperature and thermomechanical properties: USA 6,692,690[P]. 2004-02-17.
- [3] MADERUD J, ERICSON T, FISCHER U. Roll for hot rolling with increased resistance to thermal cracking and wear: USA 5,902,942[P]. 1999-05-11.
- [4] 张立, 王元杰, 余贤旺, 王振波. WC 粉末粒度与形貌对硬质合金中 WC 晶粒度、晶粒形貌与合金性能的影响[J]. 中国钨业, 2008, 23(4): 23-26.
ZHANG Li, WANG Yuan-jie, YU Xian-wang, WANG Zhen-bo. Effect of particle size and morphology of tungsten carbide powder on grain size, grain morphology and properties of cemented carbide[J]. China Tungsten Industry, 2008, 23(4): 23-26.
- [5] 周新华, 王力民. 球磨时间对粗晶硬质合金性能的影响[J]. 硬质合金, 2008, 25(1): 23-27.
ZHOU Xin-hua, WANG Li-min. Effect of milling time on performance of coarse-grained cemented carbide[J]. Cemented Carbide, 2008, 25(1): 23-27.
- [6] 张立, 王元杰, 余贤旺, 陈述, 熊湘君. 干混合对硬质合金组织结构的影响[J]. 硬质合金, 2007, 24(1): 24-27.
ZHANG Li, WANG Yuan-jie, YU Xian-wang, CHEN Shu, XIONG Xiang-jun. Microstructure of cemented carbide by dry mixing[J]. Cemented Carbide, 2007, 24(1): 24-27.
- [7] OSAMU K, HISATERU S, YUTAKA S. Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles[J]. Physical Review B, 1997, 56(21): 13849-13854.
- [8] ZHAO X Q, VEINTEMILLAS-VERDAGUER S, BOMATI-MIGUEL O, MORALES M P, XU H B. Thermal history dependence of the crystal structure of Co fine particles[J].

- Physical Review B, 2005, 71(2): 024106-1-7.
- [9] MENG Qing-ping, RONG Yong-hua, HSU T Y. The structural stability in nano-sized crystals of metals[J]. Science in China E, 2002, 45(5): 485-494.
- [10] 高金萍, 张久兴, 宋晓艳, 刘雪梅. 纳米晶材料热力学函数及其在相变热力学中的应用[J]. 功能材料, 2004, 35(S1): 2467-2452.
- GAO Jin-ping, ZHANG Jiu-xing, SONG Xiao-yan, LIU Xue-mei. Thermodynamic functions of nanocrystalline materials and its application in the study of phase transformation[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(S1): 2467-2452.
- [11] BISWAS S K, PATHAK A, PRAMANIK N K, DHAK D, PRAMANIK P. Codoped Cr and W rutile nanosized powders obtained by pyrolysis of triethanolamine complexes[J]. Ceramics International, 2008, 34(8): 1875-1883.
- [12] WANG Guang-jun, WANG De-zhi. Development of copper coatings on molybdenum powders by electroless plating technique [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17(s): 803-807.
- [13] 柳 强, 田从学, 张 昭. 复合模板合成介孔二氧化钛分子筛及其脱模[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 807-812.
- LIU Qiang, TIAN Cong-xue, ZHANG Zhao. Composite template synthesis of mesoporous titania and its template removal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 807-812.
- [14] CHEPURI R K R, TRIVEDI D C. Synthesis and characterization of fatty acids passivated silver nanoparticles-their interaction with PPy[J]. Synthetic Metals, 2005, 155(2): 324-327.
- [15] 施晶莹, 冷文华, 程小芳, 张 昭, 张鉴清, 曹楚南. 钴氮共掺杂 TiO₂ 薄膜的制备及其光电化学性质[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(9): 1536-1542.
- SHI Jing-ying, LENG Wen-hua, CHENG Xiao-fang, ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Preparation of cobalt and nitrogen codoped TiO₂ thin films and their photoelectrochemical performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(9): 1536-1542.
- [16] ZHANG Li, CHEN Shu, WANG Yuan-jie, YU Xian-wang, XIONG Xiang-jun. Tungsten carbide platelet-containing cemented carbide with yttrium containing dispersed phase[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2008, 18(1): 104-108.

(编辑 李艳红)