

一步还原包裹粉工艺制备 WC-Co 超粗硬质合金

孙业熙, 苏伟, 杨海林, 阮建明

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 以费氏粒度为 4.1 μm 的 WC 粉末和 CoCl₂·6H₂O、(NH₄)₂C₂O₄·H₂O 为原料, 将钴粉制备过程与粉末混合过程相结合, 一步还原制备 WC-Co 包裹粉, 并以包裹粉为原料成功制备了 WC-8%Co (质量分数) 超粗硬质合金。借助扫描电镜、X 射线衍射仪、化学元素分析仪、力学试验机等分别对 WC-Co 复合粉末及硬质合金的微观形貌、物相组成和性能进行表征与分析。结果表明, 一步还原法制备的 WC-Co 包裹粉末中, Co 为 fcc 和 hcp 双相结构, Co 相呈树枝状包裹在 WC 粉末表面。由该包裹粉制备的硬质合金组织结构均匀, 综合性能优异, 合金平均晶粒尺寸为 8.9 μm, 密度 14.63 g cm⁻³, 硬度 87.6HRA, 抗弯强度 2438 MPa, 断裂韧性 20.92 MPa m^{1/2}。一步还原包裹粉工艺克服了传统湿磨工艺混料过程中 WC 粒度显著减小的问题, 晶粒度可控性好, 且工艺流程简单, 有潜在的工业应用价值。

关键词: 硬质合金; 超粗晶粒; 氢还原; 包裹粉; 晶粒生长

中图分类号: TF125.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0409-06

超粗硬质合金具有较高的红硬性及良好的抗热疲劳、抗热冲击性能, 广泛应用于极端工况条件下的采矿、挖路及冲压模、冷锻模、轧辊等领域^[1,2]。国外大型采煤机配套的重载采煤机截齿及硬岩掘进机均采用晶粒度大于 4 μm 的硬质合金。当 WC 的晶粒尺寸达到 5 μm 以上时, 硬质合金在保持较好强度的同时, 可明显改变其塑性, 产品可靠性大大提高, 而目前我国难以制备晶粒尺寸达到 5 μm 以上、微观结构好、综合性能高的超粗硬质合金^[3]。

传统硬质合金生产中的混料过程均使用湿磨工艺, 即将 WC 与粘结相金属粉末, 以乙醇或汽油等为湿磨介质, 按一定球料比在球磨机中球磨 20 h 以上, 以使混合相组元分布均匀。但湿磨工艺应用于制备超粗硬质合金具有明显的弊端^[4]: 湿磨过程中, 粗颗粒的 WC 二次颗粒与一次颗粒易破碎, 因此制备超粗硬质合金所需的原料 WC 粉末粒度需达十几甚至几十微米以上, 而大粒径的 WC 粉末制备过程中碳化温度高, 造成极大的能源耗费; 球磨导致粉末颗粒破碎, 晶格畸变, 且粉末粒度难以控制; 同时, 湿磨所需球磨时间长, 乙醇、汽油等湿磨介质消耗量大, 提高了生产成本。

为寻求制备粗晶粒硬质合金的新途径, 国内外研究人员对 WC-Co 复合粉的制备工艺进行了一些新探索, 主要方法有: 溶胶-凝胶法^[5,6], 化学镀法^[7]和水热

氢还原法^[8], 但这些方法因能耗高、生产工艺复杂、成本昂贵, 且添加的还原剂存在易燃、易爆和高毒性而难以在实际生产中获得应用。

本研究拟将钴粉制备流程与粉料混合过程相结合, 探索一种制备超粗硬质合金的新工艺。目前国内硬质合金厂制备钴粉, 其前躯体大多采用以 (NH₄)₂C₂O₄·H₂O 为沉淀剂制备的草酸钴 (CoC₂O₄·2H₂O), 再通过还原制得钴粉, 其反应过程如下^[9]:



本研究拟采用费氏粒度为 4.1 μm 的 WC 粉末为形核剂, 利用化学共沉淀包裹反应, 使反应 (1) 产生的 CoC₂O₄ 沉积到 WC 粉表面, 得到 WC-CoC₂O₄ 前驱体, 再经反应 (2) 一步还原获得 WC-Co 包裹粉末, 由此烧结制备 WC-Co 超粗硬质合金, 并与湿磨工艺制备的超粗硬质合金对比, 对其微观结构和性能进行分析和探讨。

1 实验

一步还原法制备的 WC-Co 包裹粉 (No.1) 的实验原料为 WC 粉末 (费氏粒度为 4.1 μm, 含碳量为 6.13%), CoCl₂·6H₂O (纯度≥99.0%), (NH₄)₂C₂O₄·H₂O (纯度≥99.5%)。按照 WC-8%Co (质量分数, 下同) 成分配料。将 CoCl₂·6H₂O 和 (NH₄)₂C₂O₄·H₂O 分别配制

收稿日期: 2014-12-18

基金项目: 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金 (2013zzts025)

作者简介: 孙业熙, 男, 1991 年生, 硕士, 中南大学粉末冶金研究院, 湖南长沙 410083, 电话: 0731-88876644, E-mail: sunyexi_csu@163.com

成 1 和 0.5 mol L⁻¹ 的水溶液，水浴加热至 50 °C。将 WC 粉末倒入 CoCl₂ 溶液中，机械搅拌 20 min。然后将 (NH₄)₂C₂O₄ 作为沉淀剂倒入 CoCl₂、WC 混合浆料中，室温中机械搅拌 30 min，抽滤后在真空干燥箱中干燥 1 h 得到混合物前驱体。将前驱体在 H₂ 保护气氛中 500 °C 煅烧 2 h，得到 WC-Co 包裹粉。

湿磨工艺制备的 WC-Co 复合粉 (No. 2) 实验原料为 WC 粉 (费氏粒度为 19.8 μm，含碳量为 6.14%)，Co 粉 (费氏粒度为 1.0 μm)。以乙醇为湿磨介质，掺入石蜡作为成形剂，在不锈钢球磨罐中球磨 30 h (球料比为 3.5:1)，在真空干燥箱中干燥 1 h 得到复合粉末。

2 组复合粉末均在 200 MPa 下单轴压制成形。烧结过程均在低压烧结炉中进行，烧结温度 1450 °C，Ar 气压力 5 MPa，保温时间 100 min。烧结的试样经磨抛制成 20 mm×6.5 mm×5.25 mm 的条形试样。

使用扫描电镜 (Quanta FEG250) 观察复合粉末和硬质合金的微观形貌。使用 X 射线衍射仪 (D/max 2550) 分析 WC-Co 复合粉末和烧结试样的物相组成。

使用钴磁测量仪 (ZDMA6530) 和矫顽磁力自动测量仪 (ZDHC40) 分别测定硬质合金的钴磁含量和矫顽磁力。使用洛氏硬度计 (500MRA) 和电子天平 (FA1104J) 分别测量合金的硬度和密度。使用万能力学试验机 (Instron 3369) 测量硬质合金的断裂韧性和抗弯强度，每个参数需对 5 个样品进行测量，取平均值。其中，超粗晶粒硬质合金的断裂韧性 (GB23806-2009) 使用公式(3)^[10]计算：

$$K_{IC} = \frac{3PL}{2bh^2} a^{\frac{1}{2}} \frac{1.99 - \frac{a}{h}(1 - \frac{a}{h})(2.15 - 3.93\frac{a}{h} + 2.7(\frac{a}{h})^2)}{(1 + \frac{2a}{h})(1 - \frac{a}{h})^{\frac{3}{2}}} \quad (3)$$

式中，P 为压力载荷，N；L 为试样条长度，mm；b 为试样宽度，mm；h 为试样高度，mm；a 为单边切口深度，mm。

2 结果与分析

2.1 WC-Co 包裹粉的物相组成

一步还原法制备的 WC-8%Co 包裹粉的 XRD 谱线如图 1 所示。XRD 谱表明，WC-8%Co 包裹粉为纯 WC 相和 Co 相，未出现脱碳相及氧化相，最大程度保证了粉末成分的稳定性。同时可以看出，WC-8%Co 包裹粉末中，Co 相存在面心立方 (PDF 卡 89-4307) 和密排六方 (PDF 卡 89-7373) 2 种结构。

单质钴存在 2 种同素异构体：高温下为 α-Co，面心立方 (fcc) 结构；室温下为 ε-Co，密排六方 (hcp) 结构，在高纯度和低转变速率下，ε-Co 转变为 α-Co 的温度为 420 °C 左右。研究表明，晶粒大小对 ε-Co 和 α-Co

的稳定性有重要影响。纳米甚至微米、亚微米级微粒的表面应力可使微粒的晶格常数发生变化，抑制具有切变特征的马氏体相变^[11,12]。一步还原法制备的 Co 粉尺寸较小，其受到的表面应力较高，而且 Co 的同素异构转变属于两种排列非常类似的晶体结构间的转变，所需要的相变驱动力较小^[13]，其表面应力可使 α-Co (fcc) → ε-Co (hcp) 的马氏体相变过程受到抑制，因此包裹粉中保留了部分高温 fcc 相。

2 种工艺制备的 WC-Co 复合粉末的化学元素分析结果如表 1 所示。分析结果表明，一步还原法制备的 WC-Co 复合粉末中碳、钴元素含量接近理论设计值 5.64%、8.00%，表明整个工艺流程中的元素损失量非常小，可靠性较高。与传统湿磨工艺相比，一步还原法制备的 WC-Co 复合粉末的含氧量较低，最大程度减小了粉末在混合过程中的氧化。而湿磨工艺的球磨过程中粉料和球磨罐长时间摩擦吸氧，细小的 Co 粉末易于氧化，而使含氧量明显升高，粉末纯度下降。

2.2 WC-Co 包裹粉的微观形貌

一步还原法制备的 WC-Co 包裹粉微观形貌如图 2b 所示，该法制备的复合粉末中，WC 保持了原料粉末 (图 2a) 的近球状形态，颗粒形貌较为完整，未发生明显的破碎和变形。湿磨工艺制备的 WC-Co 复合粉的微观形貌如图 2d 所示，该复合粉中，WC 颗粒形貌不规整，表面粗糙，且粒度分布较为分散。

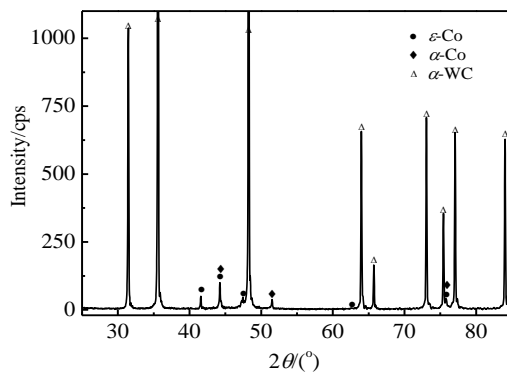


图 1 一步还原法制备的 WC-Co 包裹粉的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of WC-Co chemical coated powder

表 1 WC-Co 复合粉末的 C, O, Co 元素含量

Table 1 Contents of element C, O and Co in powders (ω/%)

Powders	C	O	Co
WC-Co chemical coated powder	5.63	0.26	7.96
WC-Co ball milled powder	5.65	0.58	8.01

由于复合粉末中 Co 含量很低，且 WC 颗粒粗大，难以避免个别微观区域出现 Co 相分布不均匀的现象。但整体而言，一步还原法制备的 WC-Co 包裹粉中，Co 相分布比湿磨工艺更加均匀。有研究表明^[14]，WC 粉末在水介质中的分散性比乙醇介质更好，有利于粘结相粉末与 WC 的混合，而一步还原法的混料流程中，液相沉淀过程在水溶液中进行，一定程度上促进了混合组元的均匀分散，因此一步还原法制备的 WC-Co 包裹粉中 Co 相在 WC 粉末之间分布更加均匀。

图 2c 为一步还原法制备的 WC-8%Co 包裹粉的高倍 SEM 图片，从图中可以看出，包裹粉中 Co 相的粒度为微米或亚微米级，呈树枝状包裹在 WC 颗粒的表面。树枝状钴具有松装密度小、化学活性高、压制性能好等优点^[9]，对进一步的压制、烧结较为有利。

2.3 WC-Co 硬质合金的微观结构

一步还原包裹粉工艺制备的 WC-8%Co 硬质合金表面经抛光、腐蚀和金相观察，结果表明，合金的孔隙率小于 A02B00 水平，内部未出现孔洞、脏化和钴池等缺陷，合金组织未出现脱碳、渗碳现象，为正常 WC+ β 两相组织。一步还原包裹粉工艺和湿磨工艺制备的 WC-8%Co 合金的显微组织照片如图 3 所示。从图 3a 中可以看出，一步还原包裹粉工艺制备的硬质合金组织较为均匀，WC 晶粒截面呈多边形，未出现明显的异常粗大 WC 颗粒。

采用传统线截距法(GB/T6394-2002)对两种工艺制备的硬质合金分别进行晶粒尺寸统计。在样品 5 个不同视场内各取 100 个晶粒，借助 Image J 软件测量 WC 晶粒度，并作出 WC 晶粒尺寸分布图(见图 3c, 3d)。测量和计算结果表明，一步还原包裹粉工艺制备的硬质合金 WC 晶粒平均尺寸为 8.9 μm ，而且在 6~12 μm 范围的晶粒超过 70%，粒度分布相对集中，没有出现明显的夹细、夹粗现象。湿磨工艺制备的硬质合金 WC 晶粒平均尺寸为 9.1 μm ，与一步还原包裹粉

工艺相近，但粒度分布较为分散。同时湿磨工艺制备的硬质合金中出现了少量粒径超过 18 μm 的异常粗大的 WC 晶粒。硬质合金中 WC 晶粒的长大机制主要为聚集再结晶和液相重结晶^[15]。聚集再结晶主要发生在前期固相烧结阶段，由于扩散作用，WC 颗粒之间晶界消失，形成大尺寸 WC 晶粒，而湿磨过程中，颗粒表面畸变能较高，较易团聚，WC 颗粒易于聚集长大，因此出现异常长大的晶粒。而一步还原包裹粉工艺制备的 WC-Co 复合粉表面畸变能低，且 Co 相较均匀的包裹在 WC 表面，一定程度上阻碍了 WC 的聚集长大，因此未出现明显异常长大的晶粒。

为进一步观察一步还原包裹粉工艺制备的硬质合金中 WC 晶粒的微观形貌，采用盐酸腐蚀试样 24 h，除去合金中的 Co 相，得到如图 4 所示的 WC 三维形貌图。从图中可以看出，合金中 WC 晶粒为多棱柱体，存在明显的生长平台(晶面)和多角特征，较多晶粒的截面呈三角形和六边形，这表明 WC 晶粒发育非常完整^[16]。同时，在晶粒某些表面可以看到明显的生长台阶(见图 4b)。合金中粘结相 Co 对 WC 的作用机理类似于合金烧结中的溶解-析出原理^[15]。烧结过程中，少量细小高能量的 WC 颗粒，以及 WC 大颗粒的凸出部分优先溶解，溶解的 WC 优先在晶粒的密排面(0001)面析出，从而形成棱角分明的多面体碳化钨晶粒。

为探究一步还原包裹粉工艺制备的硬质合金中 Co 相的微观结构，并排除 XRD 谱线中 WC 峰对 Co 峰的干扰，使用直流电解法^[7](直流电压 3 V，电解液成分为 4 mol L⁻¹NaOH, 3% C₄H₆O₆, 2% NaClO₄)选择性腐蚀 WC，保留 Co 相。图 5a 为粘结相 Co 的 SEM 照片，Co 相分布较为均匀，未发现 Co 池缺陷。XRD 图谱(图 5b)表明，硬质合金中 Co 相为纯 fcc 结构的 α -Co。与 hcp 结构的 ϵ -Co 相比， α -Co 的滑移系多，吸收应变能、松弛应力及协调二相应变能力好，韧性

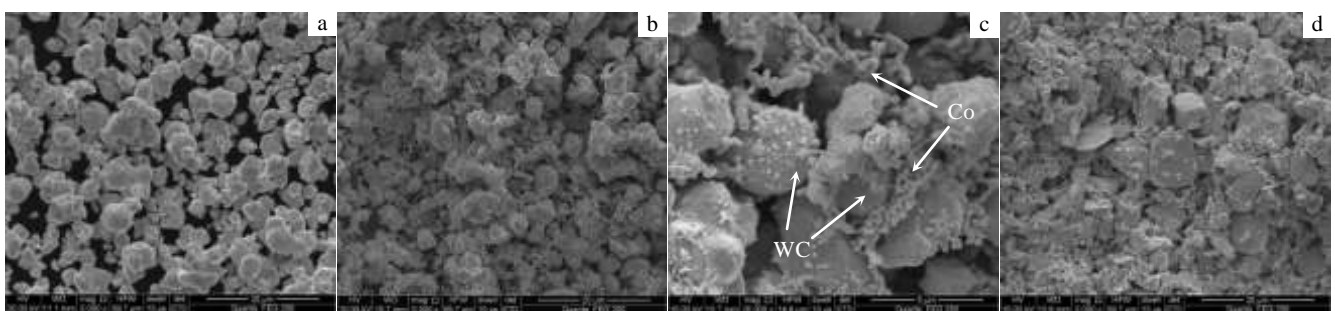


图 2 WC-8%Co 复合粉末的微观形貌

Fig.2 Morphologies of WC-8%Co composite powders: (a) raw WC powder, (b, c) WC-Co chemical coated powder, and (d) WC-Co ball milled powder

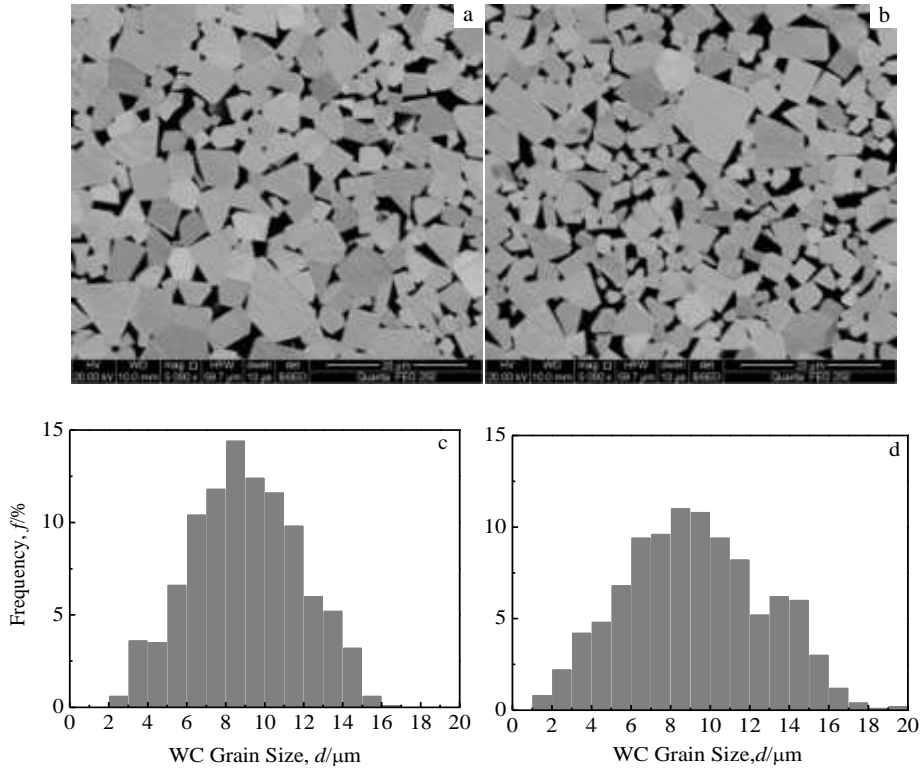


图 3 WC-8%Co 超粗硬质合金的显微组织和晶粒尺寸分布图

Fig.3 SEM metallographic images (a, b) and WC grain size distribution (c, d) of WC-8%Co alloys prepared from WC-Co chemical coated powder (a, c) and WC-Co ball milled powder (b, d)

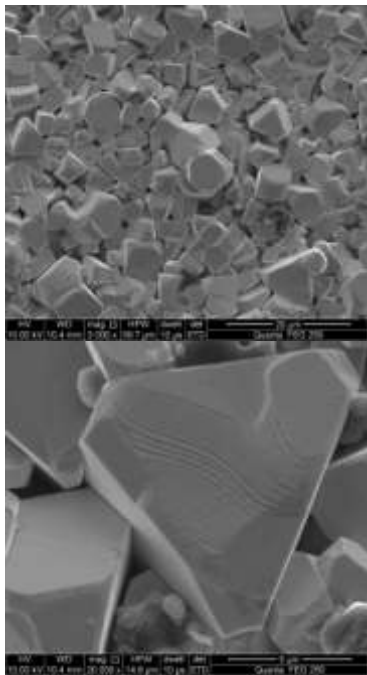


图 4 一步还原包裹粉法制备的硬质合金中 WC 的微观形貌

Fig.4 SEM images of WC grains of WC-8%Co alloy

好，可阻碍 WC 骨架的脆裂，对提升硬质合金的性能有利^[17]。

2.4 WC-Co 硬质合金的性能

为进一步分析合金的微观结构对合金性能的影响，对合金的钴磁、矫顽磁力和硬度、抗弯强度、断裂韧性进行系统的表征。

一步还原包裹粉工艺与湿磨工艺制备的 WC-8%Co 超粗硬质合金的性能参数对比如表 2 所示。从表中数据可以看出，一步还原包裹粉工艺制备的硬质合金的矫顽磁力与湿磨工艺制备的硬质合金相近，与平均晶粒尺寸相近的计算结果较为吻合。从力学性能来看，一步还原包裹粉工艺制备的硬质合金的硬度、抗弯强度和断裂韧性均达到了较为优异的水平，与湿磨工艺相比，其力学性能均有了一定改善，尤其是抗弯强度有了显著提高。

由于湿磨法制备的 WC-Co 复合粉中含氧量较高，在高温液相烧结阶段，引起合金组织局部碳含量偏低，合金共晶点升高，液相数量不足，致使致密化过程受到影响，导致硬质合金的孔隙率偏高，一定程度上降低了合金的力学性能。而且，一步还原法制备的 WC-Co 包裹粉中，粘结相 Co 分布更均匀，致使烧结过程中

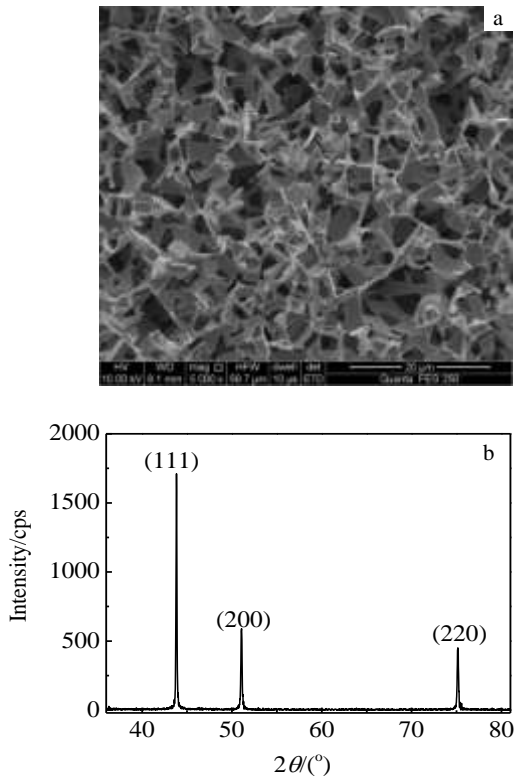


图 5 硬质合金中 Co 相的微观形貌和 XRD 图谱

Fig.5 Morphology (a) and XRD pattern (b) of Co phase in alloys

表 2 一步还原包裹粉工艺与湿磨工艺制备的硬质合金性能对比

Table 2 Properties of WC-Co cemented carbide prepared from WC-Co chemical coated powder(1[#]) and ball milled powder(2[#])

Alloy No.	1 [#]	2 [#]
Magnetic saturations/%	7.72	7.69
Coercivity/kA m ⁻¹	3.24	3.21
Density/g cm ⁻³	14.63	14.54
Hardness/HRA	87.6	86.4
Transverse rupture strength/MPa	2438	2052
Fracture toughness/MPa m ^{1/2}	20.92	19.18

孔隙和钴偏析现象等微观缺陷减少，合金组织结构更加均匀稳定，这也使一步还原包裹粉工艺制备的硬质合金力学性能有所提高。

3 结 论

1) 一步还原法制备的 WC-Co 包裹粉中，Co 为 fcc 和 hcp 双相结构，Co 粉粒度为微米和亚微米级，呈树枝状包裹在 WC 粉末表面。

2) 采用一步还原包裹粉工艺成功制备了 WC-8%Co 超粗硬质合金。合金组织结构均匀，综合

性能优异，平均晶粒尺寸为 8.9 μm，密度为 14.63 g cm⁻³，硬度为 87.6HRA，抗弯强度 2438 MPa，断裂韧性 20.92 MPa m^{1/2}。

3) 一步还原包裹粉工艺制备的硬质合金组织中，Co 相为高温 fcc 相，WC 晶粒发育完整，该工艺克服了传统湿磨工艺混料过程中 WC 粒度显著减小的问题，晶粒度可控性好，且工艺流程简单，有潜在的工业应用价值。

参考文献 References

- [1] Fu Kun(伏坤), Shu Xuefu(舒学福), Zhou Jianhua(周建华). *Superhard Material Engineering*(超硬材料工程)[J], 2011, 23(1): 31
- [2] Li Yong(李勇), Xie Shuhua(谢淑华). *Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2009, 3(2): 77
- [3] Fu Long(付龙), Liu Xuequan(柳学全), Li Yi(李一) et al. *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2012, 29(4): 254
- [4] Wu Houping(吴厚平), Zhang Li(张立), Wang Yuanjie(王元杰) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(4): 701
- [5] Ericson T. *Cemented Carbide Body with Improved High Temperature and Thermomechanical Properties*, 6692690[P]. 2004
- [6] Maderud C J, Ericson T, Fischer U. *Roll for Hot Rolling with Increased Resistance to Thermal Cracking and Wear*, 5902942[P]. 1999
- [7] Zhang L, Xie M W, Cheng X et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2013, 36: 211
- [8] Christina A, Andreas B, Sami M et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2008, 26: 569
- [9] Li Hongbo(李洪波). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2001, 18(2): 110
- [10] Li A H, Zhao J, Wang D et al. *Materials and Design*[J], 2013, 45: 271
- [11] Ma Guojun(马国君), Zhao Xinqing(赵新青). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2009, 6: 11
- [12] Zhao X Q, Veintemillas-Verdaguer S, Bomati-Miguel O et al. *Physical Review B*[J], 2005, 71(2): 24 106
- [13] Woltersdorf J, Nepijko A S, Pippel E. *Surface Science*[J], 1981, 106(1): 64
- [14] Eduardo S, Luis F. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94: 84
- [15] Ruan Jianming(阮建明), Huang Peiyun(黄培云). *Powder Metallurgy Principle*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2012: 273

- [16] Zhao Shixian(赵世贤), Song Xiaoyan(宋晓艳), Wang Mingsheng (王明胜) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(5): 896
- [17] Zhang Yuhua(张玉华), Wu Enxi(吴恩熙). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1991, 20(3): 35

Ultra-coarse Grain WC-Co Cemented Carbide from Chemical Coated Powder by One-step Hydrogen Reduction

Sun Yexi, Su Wei, Yang Hailin, Ruan Jianming

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

Abstract: The ultra-coarse grain WC-8wt%Co cemented carbide with an average grain size of 8.9 μm was prepared from WC-Co chemical coated powders produced by merging the preparation of Co powder with the mixing of WC and Co. The tungsten carbide powder with Fiss particle size of 4.1 μm , cobalt chloride and ammonium oxalate were used as the raw materials. Microstructures, phase constitutes and properties of composite powders as well as cemented carbides were characterized by scanning electron microscopy (SEM), chemical element analysis, X-ray diffractometry (XRD) and so on. The results show that in the WC-Co chemical coated powders, cobalt exists in fcc and hcp structure and exhibits the irregular shapes on the surface of WC particles. The cemented carbide prepared from WC-Co chemical coated powders has a homogeneous microstructure and excellent mechanical properties. Its density, hardness, transverse rupture strength and fracture toughness is 14.63 g cm^{-3} , 87.6 HRA, 2438 MPa and 20.92 $\text{MPa m}^{1/2}$, respectively. The chemical coated method with advantage of low cost and simple technological process can overcome the defects of wet mixing reducing WC grain size remarkably.

Key words: cemented carbide; ultra-coarse WC grain; hydrogen reduction; chemical coated powders; grain growth

Corresponding author: Ruan Jianming, Ph. D., Professor, Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88876644, E-mail: jianming@mail.csu.edu.cn