

# 共沉淀回收 W—Co 复合粉末的碳化机理

刘寿荣 杨惠琴

(天津硬质合金研究所, 天津 300222)

**摘要** 共沉淀回收 W—Co 复合粉末的还原料在固相碳化过程中, 低温下由  $\text{Co}_3\text{W}$  和  $\text{Co}_7\text{W}_6$  向  $\eta$  型碳化物转化, 高温 ( $900^\circ\text{C}$  以上) 下由  $\eta$  型碳化物转化为共生的  $\beta$ -Co 和粗晶 WC, 该粗晶 WC 是导致用这种回收料生产的合金中具有超常粗大的 WC 晶粒的原因。在  $600\sim 1100^\circ\text{C}$  由 W 和 C 直接生成和在  $750\sim 1100^\circ\text{C}$  由  $\text{W}_2\text{C}$  和 C 生成细晶 WC ( $<0.2\mu\text{m}$ )。由于低温下不存在游离态 Co 对 W 粉碳化过程的催化作用, 即使在  $1200^\circ\text{C}$  下也难以完成碳化过程。

**主题词** 硬质合金 共沉淀 回收 W—Co 复合粉末 碳化

## 1 引言

将 W 和 Co 的化合物经化学合成复合物再制取硬质合金混合料的方法称为共沉淀法, 它是近年来出现的制备硬质合金混合料的新工艺<sup>[1~3]</sup>。为节约资源和降低成本, 在回收废硬质合金工艺中利用共沉淀法提取 W—Co 复合物进而生产合格硬质合金, 这种新的尝试具有较大的经济效益和应用前景。虽然有关 W—Co 复合化合物的研究成果已有发表<sup>[4~6]</sup>, 但是关于共沉淀回收复合料的研究, 其工艺技术和基础研究均不成熟, 至今未见正式报道。此外, 用这种复合料生产的硬质合金用于切削工具, 虽然其使用寿命比用其他原料生产的同种牌号和粒度的合金显著提高, 但其韧性却有待进一步改善。鉴于用回收复合料生产的合金材质和性能在很大程度上取决于这种复合物的碳化工艺, 而深入了解其碳化机理又是制定合理的碳化工艺的前提, 开展了本课题研究。

## 2 实验方法

通过废硬质合金与硝石共熔产物的共沉

淀反应制得的回收 W—Co 复合物是多种化合物的混合物, 其钴含量为  $7\%\sim 10\%$  (wt)。X 射线衍射物相分析表明, 经  $\text{H}_2$  还原得到的复合还原物的相组成为 W、 $\text{Co}_3\text{W}$  及少量  $\text{Co}_7\text{W}_6$ 。化学分析结果为钴含量  $11.4\%$  (wt) (比色法), 氧含量  $1.34\%$  (wt) (气相色谱法), 余为 W, 粒度为  $0.2\mu\text{m}$ 。市售炭黑粉末经  $700^\circ\text{C}$ 、1h 煅烧处理后为灰分  $<0.1\%$  (wt)、水分  $<0.2\%$  (wt)、挥发物  $<1.5\%$  (wt)。

根据原料粉末的相组成 (W 和 O 含量) 并考虑到碳化过程中  $\text{H}_2$  的脱氧作用, 添加过量炭黑 (超过计算碳量的  $3\%$ ), 将 W—Co 复合料与炭黑充分混匀, 分装在瓷舟皿中于管式炉中用  $\text{H}_2$  保护进行固相碳化。碳化温度从  $300^\circ\text{C}$  至  $1200^\circ\text{C}$ , 每间隔  $50^\circ\text{C}$  保温 1.5h 至出炉。升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 冷却速率为  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。测温采用 Pt—Rh 热电偶。

用 D/MAX—RC x 射线衍射仪测定物相 ( $\text{Cu}-\text{K}\alpha$  辐射、连续扫描、石墨晶体单色器、管流  $180\text{mA}$ 、管压  $50\text{kV}$ )。对  $1200^\circ\text{C}$  下的碳化产物用粉末金相法<sup>[7]</sup>测定粒度和 WC、Co 相分布以及  $\eta$  相的存在。用 KRUPP 磁性测定仪测定复合碳化物粉末的  $4\pi\sigma$ <sup>[8]</sup>以配合 x 射

线衍射方法鉴定游离态 Co 的存在。用 IR-212 定碳仪和  $H_2$  中失重法分别测定总碳和游离碳。

根据每一碳化温度下复合碳化料的相组成和各相随碳化温度的改变所发生的强度变化得出该种复合料碳化过程的反应机理。

### 3 实验结果

共沉淀回收复合粉末不同温度下碳化产物的 x 射线衍射物相分析结果如图 1 所示。鉴于在本研究范围内该复合碳化物中各物相特征衍射峰的  $2\theta$  角均处在  $30^\circ \sim 60^\circ$  之间, 只给出了这一衍射范围内的谱图。由图 2 可直观地对比出各相的数量随碳化温度的改变而发生的趋势(纵坐标表示各有关物相最强峰的强度, 在有重叠峰的情况下则是次强峰的强度)。

共沉淀 W-Co 还原粉在  $900^\circ\text{C}$  以下碳化后均未发现游离态 Co 存在, 立方型  $\beta$ -Co

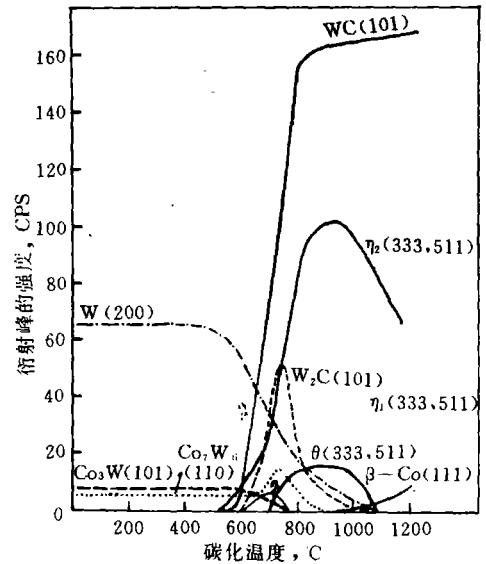


图 2 共沉淀回收 W-Co 复合粉末固相碳化过程中特征衍射峰强度随碳化温度的变化

Fig. 2 Intensity of characteristic diffraction peaks vs. temperature under solid phase carburization of the recycled W-Co composite powder by co-precipitation

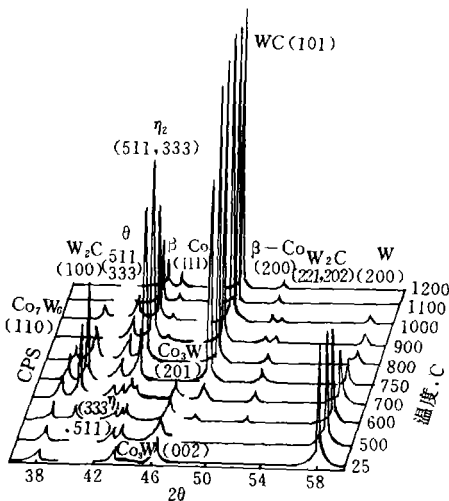


图 1 共沉淀回收 W-Co 复合粉末碳化产物的 x 射线衍射谱

Fig. 1 X ray diffraction pattern of the carbides resulted from the recycled W-Co composite powder by co-precipitation process

是在  $850^\circ\text{C}$  以上接近  $900^\circ\text{C}$  碳化时开始形成的, 六方  $\alpha$ -Co 始终未出现。磁性测定结果表明, 经  $800^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  和  $1200^\circ\text{C}$  碳化后碳化料的  $4\pi\sigma$  值分别为  $0.27\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  和  $52\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ 。在接近生产工艺条件下碳化 ( $1200^\circ\text{C}$ , 1.5h) 得到的复合碳化料的相组成为 WC、Co 和少量  $\eta_2$  型碳化物。 $\eta_2$  型碳化物在该复合碳化料中以聚集态存在, 用粉末金相法经电解腐蚀可以鲜明的彩色团块显示出来。化学分析结果为总碳 5.76% (wt)、游离碳 0.3% (wt), 说明该复合碳化料中  $\eta_2$  的存在不是配碳时碳化物混合料中配碳不足造成的。

共沉淀回收复合 W-Co 碳化物中主要是弥散分布的细晶 WC ( $< 0.2\mu\text{m}$ , 见图 3), 也可见到粗晶 WC ( $0.5 \sim 2.0\mu\text{m}$ ) 和游离钴共生的聚集团 (图 4), 其中游离态 Co 并不弥散地在 WC 晶粒的周围分布 (图 5)。

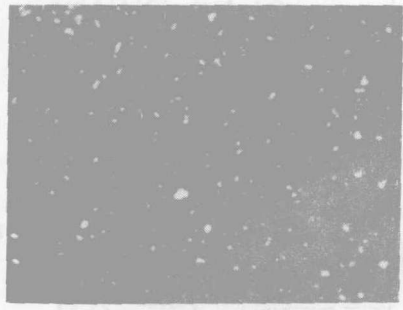


图3 共沉淀回收 W-Co 复合粉末的碳化物 ×1500

Fig. 3 Carbide of the recycled W-Co composite powder by co-precipitation

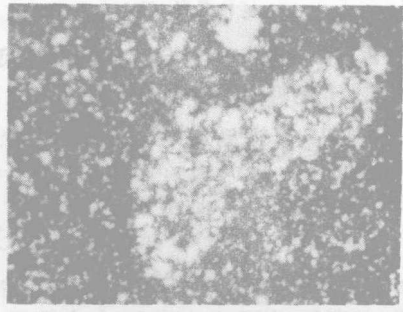


图4 共沉淀回收 W-Co 复合粉末碳化物中的共生 WC-Co 聚集团 ×1500

Fig. 4 The intergrowth WC-Co agglomerate in carbide made from the W-Co recycled composite powder by co-precipitation



图5 共生 WC-Co 聚集团中 Co 的分布 ×3000

Fig. 5 Distribution of Co in the intergrowth WC-Co agglomerate

#### 4 共沉淀回收 W-Co 复合物的碳化机理

由图 1 和图 2 可知,于 500℃ 以下碳化不能改变还原态的回收复合物的相组成和相对数量。

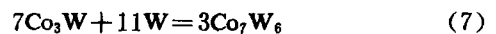
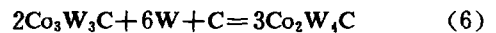
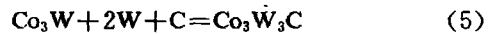
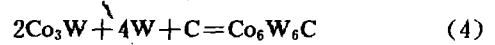
##### 4.1 500~750℃ 碳化

在此范围内,随着碳化温度的提高,W 和  $\text{Co}_3\text{W}$  量减少。 $\eta_2$  相于 500℃ 出现后逐渐增加。 $\text{WC}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\eta_1$  各相的衍射线于 600℃ 出现, $\eta_1$  和  $\text{W}_2\text{C}$  分别于 700℃ 和 750℃ 达最大量。 $\text{Co}_3\text{W}$  和  $\eta_1$  相于 750℃ 消失。 $\text{Co}_7\text{W}_6$  在 650~750℃ 范围内增加然后逐渐减少。 $\theta$  相于 700℃ 产生并随后增加。

根据文献[7],在 600℃ 以上碳化时,下列反应

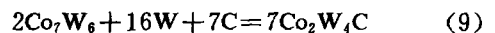
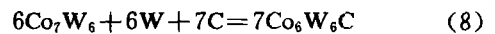


都可发生,但在此温度范围内, $\text{W}_2\text{C}$  呈增加趋势且数量不多,故按反应(3)的方式的可能性甚小。 $\text{Co}_3\text{W}$  向  $\eta_2$ 、 $\text{Co}_3\text{W}$  向  $\eta_1$  (600~700℃)、 $\text{Co}_3\text{W}$  向  $\text{Co}_7\text{W}_6$  (600~750℃)以及  $\eta_1$  向  $\theta$  (700~750℃)的转化应该发生:



##### 4.2 750~900℃ 碳化

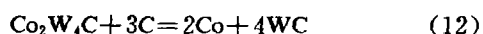
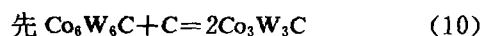
在此温度范围内,随着碳化温度的升高,W、 $\text{Co}_7\text{W}_6$  及  $\text{W}_2\text{C}$  逐渐减少,至 900℃ 时  $\text{Co}_7\text{W}_6$  消失。 $\text{WC}$  和  $\eta_2$  则增加并于 900℃  $\eta_2$  达最大量。 $\theta$  于 800℃ 达最大量后趋于稳定。故应存在  $\text{Co}_7\text{W}_6$  向  $\theta$  和  $\eta_2$ 、 $\text{W}_2\text{C}$  向  $\text{WC}$  的转化:



##### 4.3 900℃ 以上碳化

W 和  $\text{W}_2\text{C}$  继续减少并于 1100℃ 消失。 $\eta_2$  和  $\theta$  分别从 900℃ 和 1000℃ 开始下降,于

1100℃ $\theta$  消失。WC 继续增加。 $\beta$ -Co 的衍射线于 900℃ 开始出现。因此,应该是于 900℃ 以上由  $\eta_2$ 、1000~1100℃ 由  $\theta$  转化成  $\beta$ -Co 和 WC。在 1100℃ 以下,仍然是由 W 或  $W_2C$  与 C 反应生成 WC,即



经 1200℃、1.5h 碳化后,共沉淀回收复合碳化物中除 WC 和  $\beta$ -Co 外仍残留有少量的  $\eta_2$  型碳化物。

## 5 讨论

### 5.1 钴在回收复合 W-Co 化合物碳化过程中的作用

由上述结果可知,回收复合物的碳化反应是由其相组成决定的。低温下由  $Co_3W$  和  $Co_7W_6$  向  $\eta$  型碳化物 ( $\eta_2$ 、 $\eta_1$ 、 $\theta$ ) 转变,高温下 (900℃ 以上) 则由  $\eta$  碳化物 ( $\eta_2$ 、 $\theta$ ) 转化成游离态  $\beta$ -Co 和 WC。与  $W + Co + C^{[6,9,10]}$ 、 $W + Co_3O_4 + C^{[4]}$  和  $W-Co$  复合氧化物 +  $C^{[5]}$  的碳化过程不同,共沉淀回收复合料在 900℃ 以下碳化时没有游离态 Co 存在,因而不存在 Co 对 W 碳化的低温催化作用。

### 5.2 共沉淀回收复合物碳化过程中碳的控制

前述实验条件旨在保证通过  $H_2$  保护进行固相碳化。由于复合还原料中含有一定量氧,根据文献[5],分别在 400℃ 和 600℃ 左右即可实现  $H_2$  对复合料中氧化钴和氧化钨的还原反应,而通过碳化料中的碳所进行的还原作用要在高温下才能完成。这意味着回收复合料中的氧在碳化过程中主要靠  $H_2$  脱除,炭黑在碳化过程中因脱氧反应所造成的损失无足轻重。因此,在碳化前配制碳化料时为弥补碳化过程中氧的脱碳作用而补加炭黑对这种回收复合料而言意义不大。相反, $H_2$  与 C 在较低温度下就可生成甲烷,而在 1400℃ 以

上甲烷才可能分解出活性碳原子。实际生产中回收复合粉的碳化温度在 1200℃ 以下,故  $H_2$  的脱碳作用应是该复合料碳化过程中失碳的最重要因素。

在回收复合料中, $Co_3W$ 、 $Co_7W_6$  等化合物颗粒尺寸极细 ( $<0.2\mu m$ ),容易聚结,因而由这些化合物生成的  $\theta$  型或  $\eta$  型碳化物常以聚集态存在。由于生产中回收复合料的碳化温度不高及保温时间又不可能太长 (否则该碳化物将产生烧结现象因而难以破碎),又不存在 Co 的低温催化作用,因而  $\eta_2$  型碳化物不能完全转化而残留在碳化料中,故用这种碳化料制备的合金中常出现缺碳的  $\eta$  相 (图 6)。

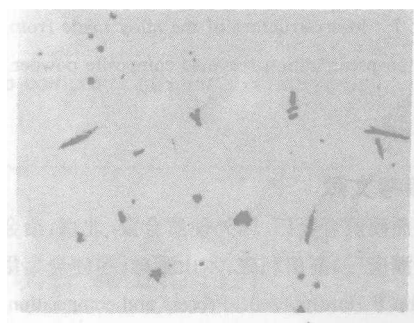


图 6 以共沉淀回收物为原料的合金中的  $\eta_1$  相  $\times 1500$

Fig. 6  $\eta_1$ -phase in the alloy made from the co-precipitation recycled composite powder

### 5.3 共沉淀回收 W-Co 复合碳化物中 WC 的晶粒度

回收复合碳化料中, $\eta_2$  呈聚集状态,在高温 (900℃ 以上) 转化时生成的 WC 和 Co 共生在一起,其中 Co 对 WC 的产生有催化作用,且由于高温下生成的 WC 容易长大,因而这种与 Co 共生的 WC 晶粒的粒度较主要在较低温度下由分散的 W 粒生成的 WC 晶粒 (图 3) 的粒度大得多,这是粗晶 WC 和 Co 共生聚集团产生的原因,也是造成用这种复合碳化物生产的合金中异常大的粗晶 WC 出现的原

因(图7),它将和 $\eta$ 相一样严重危害合金的强韧性。因此,碳化前后应对回收复合料进行充分球磨破碎以消除 $\text{Co}_3\text{W}$ 、 $\text{Co}_7\text{W}_6$ 、 $\eta_2$ 和粗晶 $\text{WC}+\text{Co}$ 共生聚集团使之均匀化。

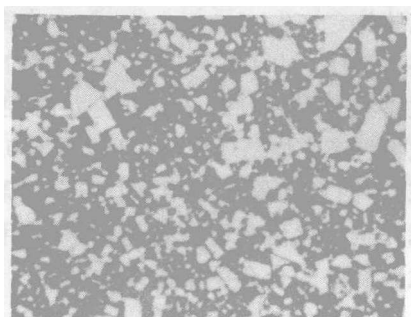


图7 以共沉淀回收物为原料的合金的显微结构  $\times 3000$

Fig. 7 Microstructure of the alloy made from the co-precipitation recycled composite powder

## 6 结论

(1) 共沉淀回收 $\text{W}-\text{Co}$ 复合还原物的碳化过程是在低温下由 $\text{Co}_3\text{W}$ 和 $\text{Co}_7\text{W}_6$ 向 $\eta$ 型碳化物转化,在高温( $900^\circ\text{C}$ 以上)由 $\eta$ 型碳化物转化成粗晶 $\text{WC}+\beta-\text{Co}$ 共生聚集团。在 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ 由 $\text{W}$ 和 $\text{C}$ 直接生成及在 $750\sim 1100^\circ\text{C}$ 由 $\text{W}_2\text{C}$ 和 $\text{C}$ 反应生成弥散分布的细晶 $\text{WC}(<0.2\mu\text{m})$ 。

(2) 共沉淀回收 $\text{W}-\text{Co}$ 复合还原物在 $900^\circ\text{C}$ 以下碳化时无游离态 $\text{Co}$ 存在,因而在碳化过程中不存在 $\text{Co}$ 对 $\text{W}$ 碳化的低温催化作用,在实际生产条件下( $1200^\circ\text{C}$ 以下碳化)难以完全碳化而残留 $\eta_2$ 碳化物。

(3) 共沉淀回收 $\text{W}-\text{Co}$ 复合碳化料中与 $\text{Co}$ 共生的聚集团中的粗晶 $\text{WC}$ 是导致用这种复合碳化料生产的合金中异常大的粗晶 $\text{WC}$ 存在的原因。对还原料和碳化料进行充分球磨破碎将有助于减少这种组织缺陷。

## 7 参考文献

- 1 株洲硬质合金厂. 国外硬质合金. 北京:冶金工业出版社,1976. 162~167.
- 2 岩濑庆三,高田利夫,木山雅雄. 超硬合金用料的制造法. 日本特许公报,昭 44-1837,1969. 1~4.
- 3 John F Hardy, et al. Process and composition for the production of cemented metal carbides. Patent U S 3488291. 1~6.
- 4 Ushijima K. Preparation of  $\text{WC}-\text{Co}$  powder by direct carburization of  $\text{WO}_3$  in the presence of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Powder Metallurgy International, 1979, 11(4): 158~160.
- 5 牛岛邦昭,藤井光一,  $\text{WO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{C}$ の混合粉末から $\text{WC}$ 粉を合成する过程にすける $\text{C}$ の挙動. 日本金属学会志, 1979, 43(10): 890~900.
- 6 Takatsu S. A new continuous process for production of  $\text{WC}-\text{Co}$  mixed powder by rotary kilns. Powder Metallurgy International, 1978, 10(1): 13.
- 7 刘寿荣. 金属 $\text{W}$ 粉碳化机理. 有色金属(季刊), 1993, 44(1): 72~77.
- 8 Liu Shourong. Magnetic property of binder in  $\text{WC}-\text{Co}$  cemented carbides. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1992, 2(3): 83~86.
- 9 高津宗吉. タングステンの炭化速度にすよばすユバルトの効果. 日本金属学会志, 1979, 43(4): 281~286.
- 10 高津宗吉. タングステン-ユバルト混合粉にすける炭化タングステンの生成过程. 日本金属学会志, 1979, 43(4): 286~291.

## CARBURIZATION MECHANISM OF W—Co COMPOSITE POWDER RECYCLED BY CO-PRECIPITATION

Liu Shourong Yang Huiqin

(Tianjin Institute of Hard Alloy, Tianjin 300222, China)

**Abstract** In the process of solid phase carburization of the reduced W—Co composite powder recycled by co-precipitation was converted from  $\text{Co}_3\text{W}$  and  $\text{Co}_7\text{W}_6$  to  $\eta$  type carbides at low temperature and was converted from  $\eta$  type to co-grown  $\beta$ —Co and coarse WC crystals at high temperature (over  $900^\circ\text{C}$ ), the coarse WC crystals were the cause of the formation of super coarse WC crystals in the alloys produced by these recycled materials. Fine WC crystals ( $<0.2\mu\text{m}$ ) were directly formed from W and C at  $600\sim 1100^\circ\text{C}$  and produced from  $\text{W}_2\text{C}$  and C at  $750\sim 1100^\circ\text{C}$ . There was no catalytical effect of free Co phase on carburization at low temperature. The carburization process could not be completed even if at  $1200^\circ\text{C}$ .

**Key words** hard alloy co-precipitation recycled W—Co composite powder carburization

· 简讯 ·

### 第六届全国金属粉末学术会议在黄山市召开

中国有色金属学会粉末冶金及金属陶瓷学术委员会、中国金属学会粉末冶金学会和中国机械工程学会粉末冶金分会所属三个金属粉末学组联合组织的第六届全国金属粉末学术会议于 1993 年 9 月 22 日至 25 日在安徽省黄山市召开。全国高等院校、科研院所、工厂企业及其他部门共 54 个单位的 119 名代表出席了会议。来自台湾省的粉末冶金协会理事长汪建民博士应邀出席大会开幕式并作了报告。这是海峡两岸粉末冶金界开展学术交流的一次良好的开端。

我国粉末冶金学术界的老前辈黄培云教授为大会作了专题学术报告。中国钢协粉末冶金协会副理事长李献璐教授高级工程师在大会上介绍了日本 93 年粉末冶金世界大会的概况。

会议共收到学术论文 79 篇,反映了我国近几年来在粉末制备新技术与理论以及工艺装备方面的进展,主要包括快速冷凝、喷射沉积、自蔓延高温合成及超声气流雾化。同时,在有色金属粉末、功能材料粉末和特种陶瓷粉末等方面的论文数量有所增加。更可喜的是,以上论文有许多是出自年轻的科技工作者之手,显示了我国粉末冶金事业后继有人。工厂企业提供的生产应用研究论文的质量也有很大提高。

会议对宣读的论文进行了评选,推荐出 21 篇优秀论文,会议决定出版论文选集。会上还进行了产品信息交流活动。

(本刊通讯员)