

钴粉生产技术研究进展

徐斌* 王成均 吕小刚

(金川集团有限公司, 甘肃金昌 737100)

摘要: 采用草酸钴、碳酸钴等不同原料,采用不同工艺,可生产不同物化性能的钴粉,应用于不同的领域。本文综述并对比了钴粉生产工艺,同时通过国内外钴粉的比较,指出钴粉生产发展趋势。

关键词: 超细钴粉;还原;费氏粒度

Research advance for cobalt powder production technology

Xu Bin, Wang Chengjun, Lü Xiaogang

(Jinchuan Group Co., Ltd, Jinchang Gansu 737100, China)

Abstract: Different manufacturing processes of cobalt powder were reviewed and comparison was made. The cobalt powders with different physical and chemical behavior, which are manufactured by different processes and raw materials, cobalt oxalate and cobalt carbonate, can be applied in various fields. The development trend of cobalt powder at home and abroad is presented.

Key words: superfine cobalt powder; reduction; fisher particle size

钴具有优良的物理、化学和力学性能,是制造高强度合金、耐高温合金、硬质合金、磁性材料和催化剂的重要材料^[1]。2000 年以来,世界钴粉的消费量一直呈增长趋势,年均增长率 10%,到 2008 年,世界钴消费量达 8700t。目前,我国钴粉的年消费量为 2500~2800t,其消费领域主要是硬质合金、金刚石工具、石油化工催化剂等行业。

我国硬质合金、金刚石工具产量居世界第一位,对钴粉的消耗量相对较大,占全国钴总耗量的 33%,并以每年近 5.4% 的幅度递增,2008 年在硬质合金、金刚石工具行业对钴粉的需求量约 1800t。近

几年,随着国内石油化工行业催化剂的应用快速发展,对钴粉的需求量也会越来越大。从国外市场需求看,2000 年以来,世界钴的消费量一直处于上升趋势,年均增长 2.6%。未来几年世界钴的消费量约为 8000~10000t。

1 国内钴粉生产情况

国内钴粉生产厂家主要有金川集团公司、南京寒锐钴业有限公司、自贡古今蜀新材料有限责任公司、株洲硬质合金集团股份有限公司、深圳市格林美高新技术股份有限公司等(表 1)。

表 1 我国钴粉主要生产厂家的生产能力、原料和工艺流程

Table 1 Main domestic manufacturers of cobalt powder and their capacity, raw materials and process flows

序号	厂家名称	生产能力/(t·a ⁻¹)	原料	工艺流程
1	南京寒锐钴业有限公司	200	氯化钴	溶解-沉淀草酸钴-还原
2	自贡古今蜀新材料有限责任公司	400	氯化钴	溶解-沉淀草酸钴-还原
3	株洲硬质合金集团股份有限公司	150	氯化钴	溶解-沉淀草酸钴-还原
4	深圳市格林美高新技术股份有限公司	200	氯化钴	溶解-沉淀草酸钴-还原

* 徐斌(1975~),男,工程师。E-mail:xb751026@126.com

收稿日期:2008-12-17

1.1 国内钴粉生产基本工艺

目前,国内绝大部分钴粉生产厂家采用进口原料或回收的含钴合金为原料。国内钴粉的生产主要用草酸钴为前躯体还原钴粉。

1.2 国内钴粉产品的质量情况

国内生产的硬质合金及金刚石工具用钴粉,与国际先进水平比较,存在一定差距,大部分产品费氏粒度在 1.0~3.0μm,而 0.5~1.0μm 的钴粉还没有形成规模化生产;从钴粉的形貌来看,一般的还原钴粉为树枝状,球形钴粉很少。

2 国际钴粉生产情况

国际钴粉生产商主要有美国 OMG 公司、比利时 UM 公司、芬兰奥托昆普公司等,同国内企业相比,国外企业具有技术力量雄厚、产品种类齐全、质量稳定等优点(表 2)。

2.1 国际钴粉生产基本工艺

国外 OMG、UM 公司采用的钴粉生产工艺有三种^[2],第一种为氧化物还原工艺,生产的钴粉主要用于钴化合物、催化剂及合金生产等领域;第二种为草酸盐热分解工艺,产品形貌为长条状,松装和振实密度偏低,主要用于硬质合金和金刚石工具生产;第三种为湿法冶金工艺(高压氢还原),能制备振实密度较大的球形超细钴粉,主要应用于电池材料。

表 2 国外钴粉主要生产厂家及其原料和工艺流程^[2]

Table 2 Main overseas manufacturers of cobalt powder and their raw materials and process flows ^[2]			
序号	国家和公司名称	原料	工艺流程
1	芬兰奥托昆普公司	钴黄铁矿精矿和镍系统钴渣	高压浸出-溶解提纯-高压氢还原
2	加拿大舍利特国际公司	砷钴矿	高压浸出-溶解提纯-高压氢还原
3	美国 OMG 公司	镍系统钴渣	溶解-溶解提纯-高压氢还原
4	美国卡洛梅特公司	各种含钴废料	浸出-净化-沉淀-还原
5	比利时 UM 公司	各种含钴废料	浸出-净化-沉淀-还原

2.2 国际先进工艺生产的钴粉质量情况

OMG 公司是目前世界上最大的钴生产商,2008 年钴产量达到 8570t,生产的多种规格钴粉用于硬质合金、金刚石工具、催化剂行业。

从国际领先的 OMG 公司生产钴粉产品的性能、规格可以看到国内钴粉今后的发展趋势。从表 3、表 4 可以看出,OMG 公司技术力量雄厚,生产的钴粉费氏粒度在 0.3~4.5μm 之间,有 6 个不同品种的钴粉,可以满足不同行业用户的需要。OMG 公司用于钴粉生产的原料也是多样化,用草酸钴、氧化钴、碳酸钴等不同原料,根据不同的应用领域生产不同品种的钴粉。

表 4 OMG 公司用于金刚石工具的钴粉^[3]

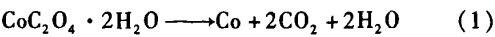
Table 4 OMG's cobalt powder used in manufacturing diamond tools ^[3]			
钴粉等级	费氏粒度 /μm	烧结温度 /℃	硬度 /HRB
亚微米钴粉	0.8~1.0	775	>107
细钴粉	1.2~1.6	825	>104
通用钴粉	1.4~1.8	825	>104
通用钴粉	1.5~1.9	875	>105
<38.5μm 钴粉	3.5~4.5	875	>98

表 3 OMG 公司用于硬质合金的钴粉^[3]

Table 3 OMG's cobalt powder used in manufacturing hard alloys ^[3]	
钴粉等级	费氏粒度/μm
超细钴粉	0.3~0.5
亚微米钴粉	0.8~1.0
细钴粉	1.2~1.6
通用钴粉	1.4~1.8
<38.5μm	2.5~3.0
<38.5μm 钴粉	3.5~4.5

3 草酸钴制备超细钴粉工艺研究

不同晶体形态和不同微观形貌的超细钴粉,表现出不同的理化性能,应用于不同的领域,尤其是在形貌、分散性及氧含量方面。形貌及分散性不好,导致还原后的钴粉破碎效果不佳,团聚体较多,在硬质合金领域使用时,很难使其均匀分散地混合于碳化钨之中^[3],导致最终的硬质合金产品出现局部钴集中,硬度达不到要求;氧含量过高,导致其制成的硬质合金易发脆,强度不够。而钴粉的晶体形态和微观形貌则主要取决于制备钴粉的前躯体草酸钴,下式为草酸钴制备超细钴粉化学反应方程式:



3.1 草酸钴微观形貌对钴粉的影响

超细钴粉的晶体形态和微观形貌决定于前驱体草酸钴,不同的合成工艺生产不同晶体形态和微观形貌的草酸钴,生产不同微观形貌的钴粉。通过草酸钴工艺优化彻底解决了草酸钴结团、分散性差的问题,这对于增加钴粉的分散性、改善其合金性能将会有决定性的作用^[4]。

前驱体草酸钴的微观形貌为树枝状,还原后的钴粉的微观形貌也为树枝状,前驱体草酸钴形貌为多面体,还原的钴粉也为多面体,具有一定的继承性,如图 1~4 所示。

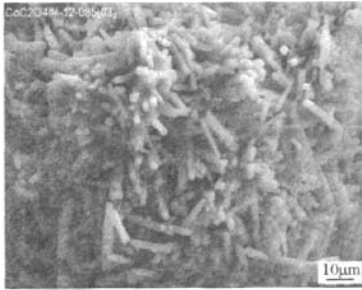


图 1 草酸钴 SEM 图

Fig. 1 SEM micrograph for cobalt oxalate

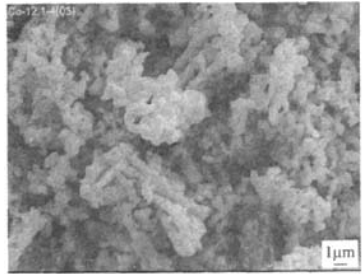


图 2 还原钴粉 SEM 图

Fig. 2 SEM micrograph for reduced cobalt powder

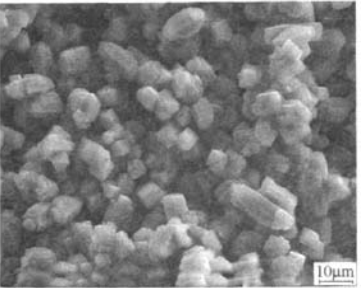


图 3 草酸钴 SEM 图

Fig. 3 SEM micrograph for cobalt oxalate

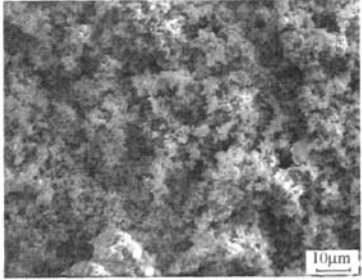


图 4 还原钴粉 SEM 图

Fig. 4 SEM micrograph for reduced cobalt powder

3.2 草酸钴粒度对钴粉粒度的影响

不同粒度的草酸钴制取的钴粉粒度不同,图 5 表示了不同粒度的草酸钴与在同一条件下制取的钴粉粒度的关系。草酸钴粒度大,则钴粉费氏粒度值大,表明钴粉的粒度大;草酸钴的粒度小,则制取的钴粉粒度也小。

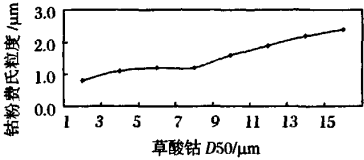


图 5 草酸钴粒度与钴粉粒度的关系^[5]

Fig. 5 The relationship between particle size and cobalt oxalate and cobalt powder particle size^[5]

3.3 草酸钴的含水量对钴粉粒度的影响

图 6 为草酸钴含水量与钴粉粒度的关系,从图 6 数据分析可知,草酸钴的含水量越低,钴粉的费氏粒度越小。这是因为草酸钴的含水量直接影响反应空间的水蒸气分压,如果草酸钴含水量低,则水蒸气分压低,使反应向有利于还原为钴的方向进行,还原速率加快,氧化钴的颗粒未来得及长大就被还原为钴,所以钴粉的粒度细。反之,草酸钴中含水量较高,还原时只有提高温度才能使钴粉含氧量降低,这就加速了晶体的生长速度,导致钴粉粒度变大。

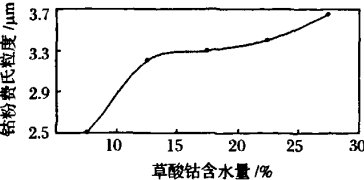


图 6 草酸钴含水量与钴粉粒度的关系^[7]

Fig. 6 The relationship between moisture content of cobalt oxalate and cobalt powder particle size^[7]

3.4 还原温度对钴粉粒度的影响

图 7 为还原温度对钴粉粒度影响曲线关系图,由图 7 数据可知还原温度越高,钴粉的费氏粒度越大,表明钴粉的粒度越粗。这是因为温度高,还原反应的速度加快,但随着温度的不断升高,钴粉颗粒之间互相烧结及熔化的析出作用增加,导致钴粉颗粒长大。反之,还原温度越低,则钴粉的费氏粒度越小。

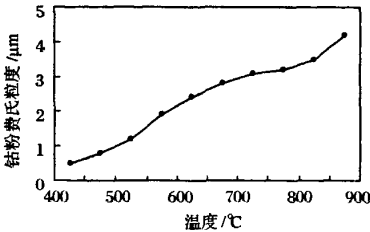


图 7 还原温度与钴粉粒度的关系^[7]
Fig.7 The relationship between reduction temperature and cobalt powder paticle size^[7]

3.5 氢气流量及纯度对钴粉粒度的影响

图 8 为还原钴粉时氢气流量与钴粉粒度的关系,从图 8 数据分析可知,还原钴粉时通入氢气流量小,钴粉粒度粗;氢气流量大,钴粉粒度则细。这是因为氢气流量增大,反应向右移动,还原速度加快的缘故。当氢气流量大于 27m³/h 时,再增加氢气流量,钴粉粒度不再继续减小。氢气湿度小,则水蒸气分压低,所以,当氢气流量大或氢气湿度小时能加速还原反应的过程;反之,当氢气流量小或氢气湿度大时,使反应过程缓慢,延长了反应时间,钴粉颗粒则长大。

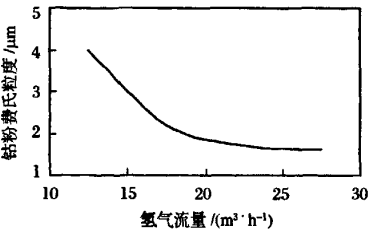


图 8 氢气流量与钴粉粒度的关系^[5]
Fig.8 The relationship between H₂ flow rate and cobalt powder particle size^[5]

3.6 推舟速度对钴粉粒度的影响

随着推舟速度的减慢,钴粉的费氏粒度增大,表明钴粉的粒度增大。这是因为随着推舟速度

的减慢,物料在炉内停留的时间变长,使还原好的粉末颗粒互相烧结而变粗。另一方面,一次推舟个数对钴粉的均匀性也有很大影响,一次推一舟比一次推多舟生产的钴粉粒度要均匀一些。这是因为炉内温度分段,各段的温度有所不同,而且同一段的温度也有不均匀,推舟速度对钴粉粒度的影响见表 5。

表 5 推舟速度对钴粉粒度的影响
Table 5 Influence of boat speed on cobalt powder particle size

推舟速度	钴粉松装密度 /(g·cm ⁻³)	钴粉费氏粒度 /μm
10min/舟	0.58	0.92
13min/舟	0.71	1.08
15min/舟	0.84	1.36
20min/舟	1.08	1.58

3.7 装舟量对钴粉粒度的影响

同一草酸钴在同一工艺下,装舟量对钴粉粒度的影响见表 6。

表 6 不同的装舟量对钴粉粒度的影响
Table 6 Influence of boat charging capacity on cobalt powder particle size

装舟量/ (kg·舟 ⁻¹)	钴粉松装密度 /(g·cm ⁻³)	钴粉费氏粒度 /μm
2.5	0.84	1.08
3.0	0.81	1.21
3.5	0.87	1.36
4.0	0.91	1.57

随着装舟量的增大,钴粉的费氏粒度增大,即钴粉的粒度增大。这是因为还原过程中氢气的扩散是由物料表层向里进行的,底层最后被还原,当装舟量大时,料层增厚,在底层的物料还原时产生的水蒸气向上迁移,会把中上层已经还原好的物料氧化,然后会使粉末再度被还原,使粉末粒度增大;同时由于料层厚度大,底层还原时产生的水蒸气难以排出,使底层粉末颗粒变粗,并使粉末粒度均匀性变差^[6]。因为底层水蒸气分压高,使反应向不利于还原为钴的方向进行,还原速度较慢,使还原好的粉末颗粒互相烧结,导致钴粉粒度变粗,并使粉末粒度均匀性变差。

4 不同原料研发不同品种钴粉

目前,OMG、UM 公司已经用碳酸钴、喷雾热解的氧化钴生产费氏粒度在 0.3~4.5μm 的球形钴粉。为赶超世界先进水平,保持钴粉产品研究的持

续性,我们以氯化钴溶液为金属液,合成不同的前驱体碳酸钴、氢氧化钴等研究开发高松装密度球形钴粉,做到产品多元化,增加产品的技术含量。

研发方案以氯化钴溶液为原料,用碳酸氢铵、氢氧化钠作沉淀剂生产球形或类球形的碳酸钴、氢氧化钴为前驱体,生产不同费氏粒度、不同微观形貌的钴粉。超细钴粉技术指标如下:费氏粒度为 $0.5 \sim 5\mu\text{m}$;100% 过筛网孔径为 $38.5\mu\text{m}$ 的筛;微观形貌为球形或类球形。

4.1 $0.5 \sim 1.0\mu\text{m}$ 球形钴粉的研究

$0.5 \sim 1.0\mu\text{m}$ 球形钴粉主要应用于高松装密度、高性能的硬质合金,要求钴粉形貌为球形或类球形,前驱体应为碳酸钴。采用双注法(金属液和沉淀剂溶液双向并流合成工艺)进行了碳酸钴的合成,重点控制前驱体的粒度和微观形貌,要求生产的前驱体粒度在 $10 \sim 15\mu\text{m}$,微观形貌呈球形或类球形,结晶比较致密。

以氯化钴溶液为金属液,采用双注法合成碳酸钴为前驱体制备钴粉,通过控制碳酸钴的合成条件控制前驱体碳酸钴的粒度、微观形貌(图9),从而制备费氏粒度为 $0.5 \sim 1.0\mu\text{m}$ 、微观形貌为球形的钴粉(图10)。

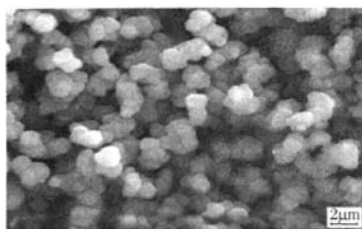


图9 碳酸钴 SEM 图

Fig. 9 SEM image for cobalt carbonate

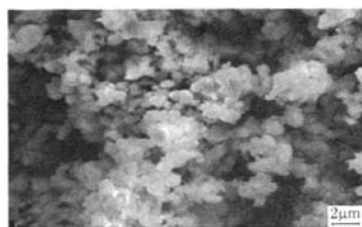


图10 还原钴粉 SEM 图

Fig. 10 SEM image for reduced cobalt powder

4.2 $2.5 \sim 5.0\mu\text{m}$ 球形钴粉的研究

$2.5 \sim 5.0\mu\text{m}$ 球形钴粉主要应用于石油化催化

剂,前驱体为碳酸钴。通过化学沉淀重点控制前驱体的粒度和微观形貌,要求生产的前驱体粒度在 $20 \sim 30\mu\text{m}$,微观形貌呈球形或类球形,结晶比较致密。

以氯化钴溶液为金属液,采用双注法合成碳酸钴为前驱体制备钴粉,通过控制碳酸钴的合成条件控制前驱体碳酸钴的粒度、微观形貌,如图11所示;从而制得费氏粒度为 $2.5 \sim 5.0\mu\text{m}$ 、微观形貌为球形的钴粉,如图12所示。

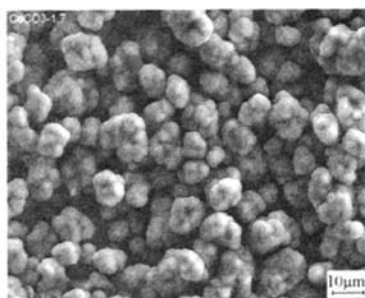


图11 碳酸钴 SEM 图

Fig. 11 SEM image for cobalt carbonate

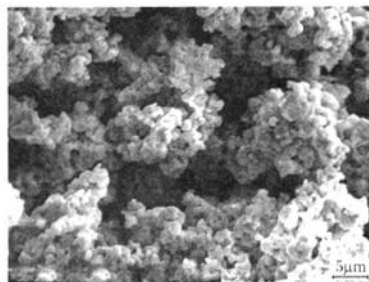


图12 还原钴粉 SEM 图

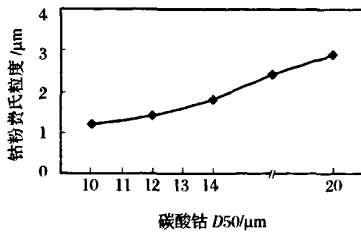
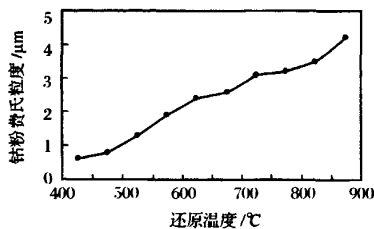
Fig. 12 SEM image for reduced cobalt powder

4.3 碳酸钴粒度对钴粉粒度的影响

碳酸钴的粒度细,则钴粉粒度小,不同粒度的碳酸钴制取的钴粉粒度不同。图13表示了不同粒度的碳酸钴与在同一条件下制取的钴粉粒度的关系。碳酸钴粒度大,则钴粉费氏粒度大,表明钴粉的粒度大。

4.4 还原温度对钴粉粒度的影响

还原温度越高,钴粉的费氏粒度越大,表明钴粉的粒度越粗。这是因为温度高,还原反应的速率加快,但随着温度的不断升高,钴粉颗粒之间互相烧结再结晶的作用增加,导致钴粉颗粒长大。反之,则钴粉的粒度细(图14)。

图 13 碳酸钴粒度与钴粉粒度的关系^[5]Fig. 13 The relationship between cobalt carbonate particle size and cobalt powder particle size^[5]图 14 还原温度与钴粉粒度的关系^[5]Fig. 14 The relationship between reduction temperature and cobalt powder particle size^[5]

5 结语

1) 通过对前驱体制备钴粉工艺研究解决了超细钴粉分散性问题,从而实现了超细钴粉在硬质合金领域的很好应用。

2) 用碳酸钴为前驱体,可以制备费氏粒度为

0.5~5 μm、100% 过孔径为 38.5 μm 筛网、微观形貌为球形或类球形的超细钴粉,拓展了超细钴粉的应用领域。

3) 0.3~0.5 μm 超细钴粉、纳米钴粉代表着钴粉新产品的发展方向^[8]。因此,我们应积极研究生产超细钴粉、纳米钴粉的新工艺,研制出这些高技术含量、高附加值的新产品,从而提升钴粉的档次,增加产品的技术含量,推动结构优化升级,使钴粉的产品多元化,从而跨入世界先进行列。

参考文献

- [1] 乐颂光. 钴冶金. 北京:冶金工业出版社,1987:321
- [2] Yurii Lokhov A, Sergei Tikhov F, Mikhail Bredikhin N, et al. Carbon monoxide oxidation on cobalt oxides at 80 K: an FT-IR study. *Mendeleev Communications*, 1992,2(1):10-11
- [3] Tengiz Sh Kapanadze, Yuliya Gorbunova E, Yuri Kokunov V, et al. Stereochemistry of cobalt (III) complexes containing (N,O)-five and six-membered aminoalcohol chelate rings. 1991: 55-57
- [4] Figlarz M. 制备金属钴粉新工艺. 刘金山,译. 1985:185
- [5] 陈青林. 还原工艺对钴粉粒度的影响. 稀有金属与硬质合金, 2001(12):15-16
- [6] 张健. 硬质合金用钴粉的生产工艺比较. 有色金属,1998(8):13-15
- [7] 王玉棉,李军强,张亮亮. 超细钴粉制备工艺及研究进展. 甘肃冶金,2004,26(3):8-13
- [8] 吴琳琳,李大成. 超细钴粉制备的研究进展. 四川有色冶金, 2001(2):8-10

(上接第 223 页)

- [3] Kozuka H, Mackenzie J D, Kim D J. Microwave synthesis of metal carbides// Clark D E, Gac F D, Sutton E W H. *Ceramic Transactions. Microwaves: theory and application in Materials Processing* Eds, 1991,21:387-402
- [4] 李建保,谢志鹏,黄勇. 微波在无机材料热处理中的应用. 应用基础与工程科学学报,1996,4(1):45-57
- [5] Zhang h, Yan J, Zhang X, et al. Properties of titanium carbonitride matrix cermets. *Inter J Refrac Metal & Hard Mater*,2006,24:236-239
- [6] Zhang h, Tang S, Yan J, et al. Cutting performance of titanium carbonitride cermet tools. *Inter J Refrac Metal & Hard Mater*,2007, 25:440-444
- [7] Wang Jun, Liu Ying, Zhang Ping, et al. Effect of WC on the microstructure and mechanical properties in the Ti(C_{0.7}N_{0.3})-xWC-Mo₂C-(Co,Ni) system. *Inter J Refrac Metal & Hard Mater*, 2009,27:9-13
- [8] 范畴,熊惟皓,陈霞,等. 纳米 TiN 粉改性 Ti(C,N)基金属陶瓷的制备工艺. 华中科技大学学报:自然科学版,2006,34(2):108-111
- [9] Gedeonishvili S, Agrawal D, Roy R. Microwave combustion synthesis and sintering of intermetallics and alloys. *J Mater Sci Let*,1999,18: 665-668
- [10] 吴苏,鹿安理,白向钰,等. 陶瓷材料的微波烧结机理探讨. 航空材料学报,1996,16(4):24-29