

文章编号:1004-793X(2004)04-0471-05

场激活加压燃烧合成碳化钨

江国健¹, 庄汉锐¹, 李文兰¹, Shon In-jin²

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. Chonbuk National University, South Korea)

【摘要】 采用不同钨碳摩尔比例, 即 $W + 1.0C$ 、 $W + 1.1C$ 、 $W + 1.2C$ 和 $W + 1.3C$, 利用场激活加压燃烧合成技术制备了碳化钨材料, 测量了合成反应前后样品的收缩百分比, 研究了温度、反应物组成和不同碳源对产物组成、密度和维氏硬度的影响, 结果表明, 最终产物的相对密度在 81.1% 和 89.9% 之间, 样品的维氏硬度介于 423 和 $731 \text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 之间。

【关键词】 燃烧合成; 碳化钨; 场激活; 致密化
中图分类号: TF123.3¹ 文献标识码: A

Field-activated Pressure-assisted Combustion Synthesis of Tungsten Carbides under Electric Field

JIANG Guo-jian¹, ZHUANG Han-rui¹, LI Wen-lan¹, Shon In-jin²

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;
2. Chonbuk National University, South Korea)

【Abstract】 FAPACS process, which combines the simultaneous synthesis and densification of materials, was utilized to produce tungsten carbides material from tungsten and carbon powders with different mole ratios between them, i. e. $W + 1.0C$, $W + 1.1C$, $W + 1.2C$ and $W + 1.3C$. The shrinkages after the synthesis reaction were measured. The effects of the temperature, the reactant compositions and different carbon sources on the product compositions, densities and Vickers hardness were investigated. The end-product relative densities ranged from 81.1% to 89.9%. Vickers hardness measurements on the dense samples gave values ranging from $731 \text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ to $423 \text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$.

【Key words】 combustion synthesis; tungsten carbide; field activation

1 引言

碳化钨具有高熔点 ($2600-2850^\circ\text{C}$)、高硬度 ($16-22\text{GPa}$)、高断裂韧性 ($28\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) 和高压缩强度 (5GPa , 20°C) 等优异性质, 广泛应用于工具材料和耐磨部件中。碳化钨材料一般采用多步骤制备工艺, 包括产物的合成、磨碎、成型和烧结, 从而获得致密材料。但是, 这种高温长时间处理往往会引起剧烈的晶粒粗化, 从而导致细晶粒结构和与此相关的力学性能的丧失, 因此有必要通过仔细控制烧结过程中的参数, 特别是温度和时间, 来减少晶粒长大, 一条促进致密化和避免晶粒过度长大的途径是所谓的快速烧结技术。

自蔓延高温合成是一种很有发展前途的、节能的先进材料制备技术^[1], 典型的固-固相自蔓延高温合成过程中, 在粉末混合物压块的一端启动反应, 利用自身反应过程中放

出的反应热来维持反应的进行。尽管这种方法有节能和高效的优点, 但合成的材料常常不够致密, 为此发展了一种结合机械加压和燃烧合成的方法, 并用它来制备致密材料, 但这种技术一般局限于具有很高的反应热或绝热温度的反应体系, 而对于其它有热力学因素限制 (表现为较低的反应焓或者绝热温度) 的反应体系存在一定的局限。以钨-碳体系为例, 钨的两种碳化物 (WC 和 W_2C) 的绝热温度分别是 1127°C 和 673°C , 它们都大大低于理论上自蔓延高温合成反应能够进行的最小绝热温度值 1527°C , 在没有活化的情况下, 钨碳反应不能启动。近年来, 一种叫作场激活加压燃烧合成 (Field-Activated Pressure-Assisted Combustion Synthesis, 简称 FAPACS) 的方法已经发展起来了, 它也是一种快速烧结技术, 通过使用电场和压力, 一步完成材料的合成和致密化, 已经成功地用来制备陶瓷、金属和金属间化合物致密材料^[2-6], 通过进行适当改进, 这种方法已能制备致密的纳米材料^[7-10]。

收稿日期: 2003-07-06; 修订日期: 2003-12-01

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目 (No. 50232020)。

作者简介: 江国健 (1968 -), 男, 博士, 中国科学院上海硅酸盐研究所副研究员, 主要从事远离平衡态材料合成。

合成过程中电场对反应动力学(如反应速率和反应机理)和产物性质(如复合材料的相组成和固溶体中元素分布)产生显著影响,这些影响与电场作用下的一些现象(如焦耳热和电迁移促进传质等)有关^[7]。

碳化钨以几种不同物相存在,最重要的是 WC 和 W₂C,而且大多数碳化钨粉末中通常是 WC 和 W₂C 的混合物,因此有必要进行从元素反应物合成单一相碳化钨的研究。有关 FAPACS 技术制备碳化钨的研究,目前还没有相关报道。本研究中我们利用 FAPACS 技术来制备致密的碳化钨材料,研究各种工艺参数,如反应物中 C/W 比例、反应温度和不同碳源对 FAPACS 制备碳化钨产物组成、密度和维氏硬度的影响。

2 实验

采用不同摩尔比例的钨和碳 1:1.1、1:1.1、1:1.2 和 1:1.3 来制备碳化钨,两种 99.9% 纯度的碳粉作为碳源,一种是 20μm 的活性炭(Kojondo Chemical Co.),另一种是 20nm 的炭黑(Korea Tungsten Co.),分别和纯度为 99.9%、粒度 0.6μm 的钨粉(Korea Tungsten Co.)在氧化铝磨桶里进行干磨。混匀后,称取一定量的混合物,倒入石墨模具中(模具外径 45mm,内径 20mm,高 40mm),在模具内衬石墨垫,接着在 0.4MPa 压力下压 2 分钟左右成块,然后将样品放入 FAPACS 设备内,设备装置如图 1 所示。实验按照如下步骤进行:第一步将整个系统抽真空到 2 × 10⁻² Torr,第二步加上 6MPa 的单轴压力,第三步将 27V 与 3000A 直流电流加在模具的两个石墨冲头上,焦耳热加热模具和样品直至所需温度,这可由聚焦在石墨模具表面上的光学温度计测量获得。与此同时,压力致密化样品,并保持压力直至样品达到致密,这由线形计量器测量获得,最后样品以 600 °C/min 的速率冷却到室温。

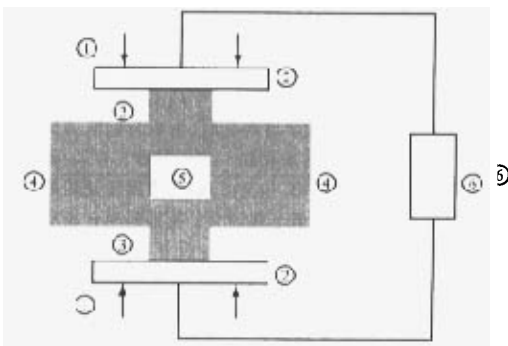


图 1 场激活加压燃烧合成示意图

- ① 压力,② 石墨压块,③ 石墨冲头,④ 石墨模具,
- ⑤ 反应物,⑥ 提供能量

Fig.1 Scheme of field-activated and pressure-assisted combustion synthesis and densification ①: load,

- ②: graphite block, ③: graphite punch, ④: graphite die,
- ⑤: reactants, ⑥: power supply

反应后,将样品从模具中取出,轻轻地将样品表面的石墨垫除去,然后将样品在碳化硅砂纸上粗磨和细磨,随后在金刚石砂纸上抛光。通过阿基米德方法测试合成产物的密度,通过 X 射线衍射、扫描电镜和电子探针来进行产物的相组成和显微结构分析,对样品进行维氏硬度测量(1kg 和 10kg 载重下持续时间 15s)。

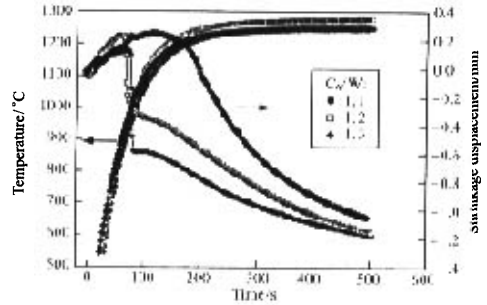


图 2 样品的收缩和模具表面温度随时间的变化(预先设定温度:1250 °C)

- (●) W + 1.1C_A, (□) W + 1.2C_A, (◆) W + 1.3C_A

Fig.2 The shrinkage of the samples and the temperature of the mold surface versus heating time during synthesis (pre-set temperature: 1250 °C): (●) W + 1.1C_A, (□) W + 1.2C_A and (◆) W + 1.3C_A

3 结果和讨论

对于不同钨碳比例的初始反应物, W + 1.1C_A、W + 1.2C_A 和 W + 1.3C_A, FAPACS 过程中样品的收缩和模具表面温度随时间的变化如图 2 所示。在图 2 和以下的文字和图及图例中,下标 A 和 B 分别代表活性炭和炭黑。样品逐步收缩直至大约 850 °C,然后在这个温度处收缩加快。当化学计量比的混合物在 6MPa 压力下加热到 850 °C,没有任何反应发生,这可以从图 3 所示的 XRD 分析结果看出,在图中只有反应物的衍射峰,这表明钨和碳没有反应。但当温度升高到 1250 °C 时,反应发生形成了碳化钨,如图 4 可见。同时从 XRD 分析结果也看出,在反应产物中还有一些 W₂C,因此要获得 WC,在混合物中需要添加过量的碳。对于 W + 1.1C_A 和 W + 1.2C_A 体系来说,样品收缩起初缓慢,在 5 秒以后变得剧烈。与上述情况不同,W + 1.3C_A 体系的样品收缩一直比较缓慢,剧烈变化不明显,这是由于反应物体系中大量颗粒的过量碳导致材料致密化不利的缘故。表 1 是在碳化钨合成和致密化过程中,各个不同阶段样品的密度、样品体积和体积变化值。结果显示,对于 W + 1.1C_A 体系来说,大约总体积的 2.85% 的收缩发生在反应以前,而总体积的 97.15% 收缩出现在反应和致密化阶段,对于其它体系来说,这些值分别为 2.76% 与 97.24% (W + 1.2C_A 体系)、2.97% 与 97.03% (W + 1.3C_A 体系)。三个体系合成产物对应的相对密度分别为理论密度的 84.2%、84.1% 和 81.1%。随着反

应物体系中钨与碳比例的增加,燃烧产物的相对密度减小,这可能与产物中存在较多大颗粒碳不利于样品的致密化有关。各体系对应的 XRD 分析结果如图 5 所示。W + 1.3C_A 和 W + 1.1C_A 体系的燃烧产物相组成上可观察到清晰的差别,W + 1.3C_A 和 W + 1.2C_A 体系反应完全,W₂C 没有在燃烧产物中检测到,而对于 W + 1.1C_A 体系来说,WC 是主要相,但仍然在燃烧产物中发现一些 W₂C。

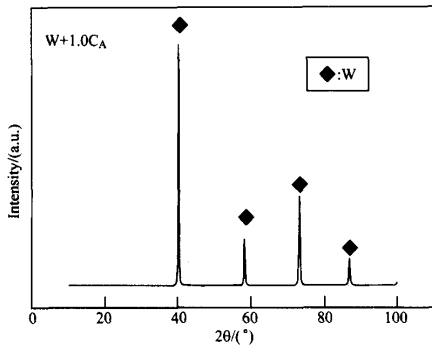


图 3 W + 1.0C_A 体系加热到 850 °C 时的相组成

Fig.3 XRD pattern of the W + 1.0C_A system heated to 850 °C

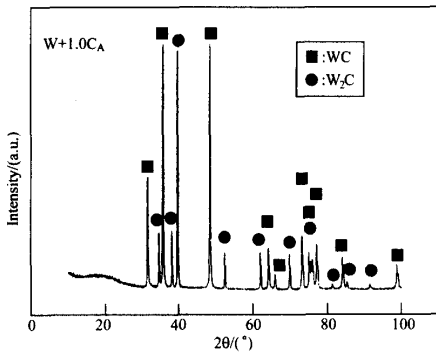


图 4 W + 1.0C_A 体系加热到 1250 °C 时的相组成

Fig.4 XRD pattern of the W + 1.0C_A system heated to 1250 °C

不同种类的碳源对合成产物的组成也有影响。对于炭黑作为碳源的反应物体系,如 W + 1.1C_B、W + 1.2C_B 和 W + 1.3C_B,FAPACS 过程中样品的收缩和模具表面温度随时间的变化如图 6 所示。与活性炭作为碳源的燃烧情况不同,以炭黑作碳源,在各个组份下样品收缩都比较缓慢,这与炭黑的小颗粒更容易获得高密度的初始样品有关。表 2 是炭黑作为碳源情况下合成碳化钨和致密化过程中,各个不同阶段样品的密度、样品体积和体积变化值。结果显示,对于 W + 1.1C_B 体系来说,大约总体积的 4.12% 的收缩发生在反应以前,而总体积的 95.88% 收缩出现在反应和致密化阶段,对于其它体系来说,这些值分别为 5.19% 与 94.81% (W + 1.2C_B 体系)、5.52% 与 94.48% (W + 1.3C_B 体系)。这些体系

合成产物的相对密度分别为理论密度的 89.9%、89.3% 和 88.6%,反应物中不同钨碳比例对产物密度的影响趋势与活性炭作为碳源的情况是一样的。这些体系的燃烧产物的 XRD 分析结果如图 7 所示,随着反应物中碳含量的增加,反应完全程度增加。在所有体系中,燃烧产物中的碳化物基本上是单相 WC。W + 1.3C_B 和 W + 1.2C_B 反应体系的产物只有 WC 单相,而对于 W + 1.1C_B 体系来说,只有微量的 W₂C 在燃烧产物中存在,这是由于炭黑有更高的反应活性,所以要合成单一相的 WC 需要的碳较少。

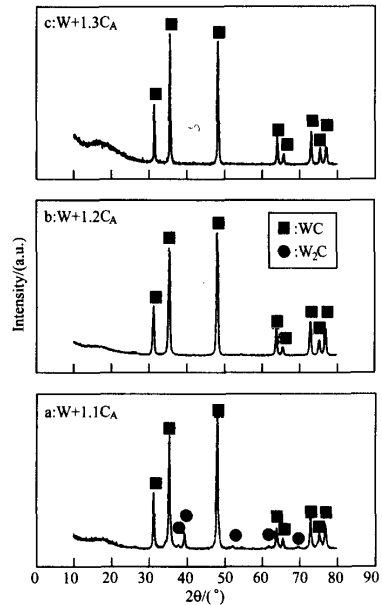


图 5 不同 W + C_A 体系加热到 1250 °C 时场激活加压燃烧合成产物的 XRD 结果 (a) W + 1.1C_A; (b) W + 1.2C_A; (c) W + 1.3C_A
Fig.5 XRD patterns for the FAPACS reaction products heated to 1250 °C corresponding to the composition of reactants

(a) W + 1.1C_A, (b) W + 1.2C_A and (c) W + 1.3C_A

对比反应物组份相同而采用不同碳源的各个体系,炭黑作为碳源的燃烧样品的收缩百分比在点火以前都较大,而在反应和致密化阶段则相对较小,这是由于炭黑颗粒细,会有更多的气体吸附在其表面,在反应过程中放出来的这些气体部分抵消了外加压力,引起随后的致密化过程收缩相对较小。炭黑作为碳源的燃烧样品的总收缩要小于活性炭为碳源的情况,这是因为前者初始样品密度较高,而在致密化阶段收缩少。另外,炭黑作为碳源的燃烧产物的相对密度较大,这与炭黑较小的颗粒和由此产生的相对较高的反应活性及碳在钨颗粒中的扩散性有关。对比相应的 XRD 分析结果,举 W + 1.1C 体系为例,对于炭黑作为碳源的反应体系,其燃烧产物中只发现很少的 W₂C (图 7),而以活性炭作为碳源的反应体系中出现 W₂C 较多 (图 5)。

表1 活性炭为碳源时不同 $W + (1+x)C$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) 体系中场激活合成和致密化过程中, 各个不同阶段样品的密度、样品体积和体积变化值

Table 1 Density, volume and volume change during field-activated and pressure-assisted combustion synthesis of $W + (1+x)C$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) (activated carbon as carbon source)

C/W		Initial sample	Before ignition	Reactant (Theo.)	Product	
					Expt.	Theo.
1:1.1	Density/g·cm ⁻³	9.454	9.192	13.526	12.378	15.236
	Sample volume/cm ³	1.54	1.59	1.08	1.18	0.96
	Pore volume/cm ³	0.46	0.51	0	0.22	0
	Volume change/%	0	2.85	30.11	23.63	37.95
	Incremental volume/%	0	2.85	27.26	6.48	14.32
1:1.2	Density/g·cm ⁻³	9.494	9.239	13.194	12.011	14.804
	Sample volume/cm ³	1.71	1.76	1.23	1.35	1.10
	Pore volume/cm ³	0.48	0.53	0	0.25	0
	Volume change/%	0	2.76	28.04	20.96	35.87
	Incremental volume/%	0	2.76	25.28	7.09	14.91
1:1.3	Density/g·cm ⁻³	8.924	8.666	12.881	11.037	14.401
	Sample volume/cm ³	1.69	1.74	1.17	1.37	1.05
	Pore volume/cm ³	0.52	0.57	0	0.32	0
	Volume change/%	0	2.97	30.72	19.14	38.03
	Incremental volume/%	0	2.97	27.74	11.57	18.89

表2 炭黑为碳源时不同 $W + (1+x)C$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) 体系中场激活合成和致密化过程中, 各个不同阶段样品的密度、样品体积和体积变化值

Table 2 Density, volume and volume change during field-activated and pressure-assisted combustion synthesis of $W + (1+x)C$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) (carbon black as carbon source)

C/W		Initial sample	Before ignition	Reactant (Theo.)	Product	
					Expt.	Theo.
1:1.1	Density/g·cm ⁻³	12.025	11.549	13.526	13.521	15.236
	Sample volume/cm ³	1.45	1.51	1.29	1.29	1.14
	Pore volume/cm ³	0.16	0.22	0	0.14	0
	Volume change/%	0	4.12	11.10	11.06	21.07
	Incremental volume/%	0	4.12	6.98	0.04	10.01
1:1.2	Density/g·cm ⁻³	11.706	11.128	13.194	13.132	14.804
	Sample volume/cm ³	1.45	1.53	1.29	1.30	1.15
	Pore volume/cm ³	0.16	0.24	0	0.16	0
	Volume change/%	0	5.19	11.27	10.17	20.92
	Incremental volume/%	0	5.19	6.08	1.10	10.75
1:1.3	Density/g·cm ⁻³	10.887	10.317	12.881	12.845	14.401
	Sample volume/cm ³	1.59	1.68	1.35	1.38	1.20
	Pore volume/cm ³	0.25	0.33	0	0.18	0
	Volume change/%	0	5.52	15.48	13.21	24.40
	Incremental volume/%	0	5.52	9.95	2.26	11.18

对样品抛光,进行了1kg载重下的维氏硬度测量,以活性炭作为碳源, $W + 1.1C_A$ 、 $W + 1.2C_A$ 和 $W + 1.3C_A$ 体系的硬度值分别是731kg·mm⁻²、575kg·mm⁻²和498kg·mm⁻²,而以炭黑作为碳源,对应体系的硬度值分别是672kg·mm⁻²、459kg·mm⁻²和423kg·mm⁻²(这些值是至少15次压痕的平均值)。不管使用哪种碳源, $W + 1.1C$ 体系的硬度值都高于 $W + 1.2C$ 和 $W + 1.3C$ 体系的硬度值。众所周知, W_2C 的硬度值(3000kg·mm⁻²)要高于WC的硬度值(2400kg·mm⁻²),炭黑和活性炭的硬度值要低于碳化钨的硬度值。对于 $W + 1.1C$ 体系,钨和碳的反应完全程度相对较低,所以在燃烧产物中有过量的 W_2C ,而对于 $W + 1.3C$ 体系,在产物中有过量的碳,硬度就较低。对比相同组份而不同碳源的反应体系,以炭黑作为碳源的燃烧产物的硬度较低,这可能与燃烧产物

中残余碳的量有关,这已经在前面讨论过了。事实上,尽管通过添加过量的碳,单一相的WC能在短时间的场激活加压燃烧合成过程中获得,但是在燃烧产物中还存在大量的碳,与在石墨炉中氢气气氛下通过加热钨粉和炭黑来合成碳化钨的传统合成方法^[11]相比,碳和钨的比例已经远远偏离1:1的比例。

$W + 1.3C_B$ 体系典型的硬度压痕如图8所示,裂缝从样品压痕的角上伸出。WC室温下的脆性是这种材料的主要缺点,增强其韧性的一种方法是与延性金属(例如钴或镍)形成复合材料,这叫作延性相增韧。场激活加压燃烧合成WC-Co和WC-Ni复合材料的研究结果将另文报道。

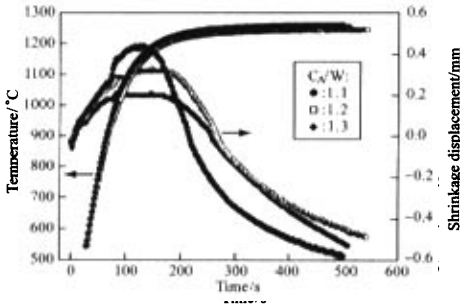


图 6 样品的收缩和模具表面温度随时间的变化
(预先设定温度:1250°C)

(●) W + 1.1C_B, (□) W + 1.2C_B 和 (◆) W + 1.3C_B

Fig.6 Variation of shrinkage displacement and temperature with heating time during synthesis (pre-set temperature: 1250 °C): (a) W + 1.1C_B; (b) W + 1.2C_B; (c) W + 1.3C_B

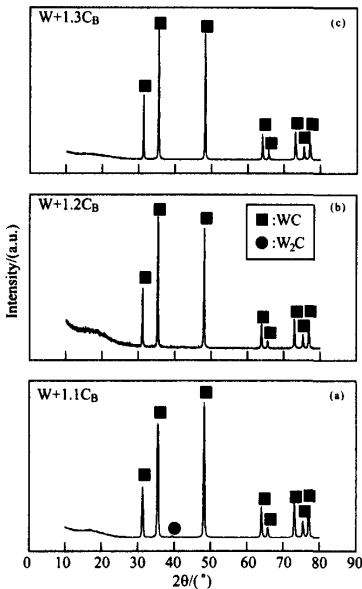


图 7 不同 W + C_B 体系加热到 1250 °C 时场激活加压燃烧合成产物的 XRD 结果

(a) W + 1.1C_B; (b) W + 1.2C_B; (c) W + 1.3C_B

Fig.7 XRD patterns for the FAPACS reaction products heated to 1250 °C corresponding to the composition of reactants (a) W + 1.1C_B; (b) W + 1.2C_B; (c) W + 1.3C_B

4 结 论

以不同比例钨碳作为反应起始原料,通过场激活加压燃烧合成方法,合成和致密化一步完成了制备碳化钨材料。当石墨模具表面的温度低于 850 °C 时,等摩尔钨和碳之间的

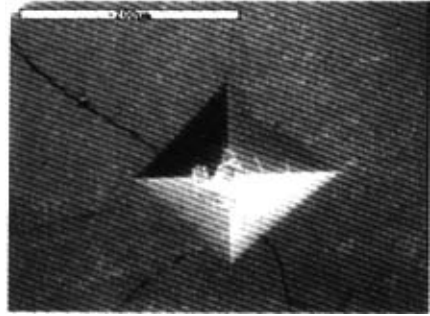


图 8 10kg 压力下 W + 1.3C_B 体系的维氏硬度压痕

Fig.8 Vickers hardness indentation in W + 1.3C_B (10kg load)

反应没有发生,但当温度达到 1250 °C 时,钨和碳之间发生了反应。对于在反应物中较少过量碳的情况,样品的收缩开始比较缓慢,直到达到反应起始温度,随后反应变得剧烈。随着反应物中碳含量的增加,合成产物的相对密度减小,W + 1.1C_A 体系相对密度达到理论密度的 84.2%,大于 W + 1.3C_A 体系的 81.1%;而采用炭黑为碳源,则相同钨碳比例对应的相对密度则较高,分别为 89.9% (W + 1.1C_B 体系)和 88.6% (W + 1.3C_B 体系)。维氏硬度测量结果显示,随着反应物中碳含量的增多,合成产物的硬度分别从 731kg · mm⁻² (W + 1.1C_A 体系)下降到 498kg · mm⁻² (W + 1.3C_A 体系)和从 672kg · mm⁻² (W + 1.1C_B 体系)下降到 423kg · mm⁻² (W + 1.3C_B 体系)。对比以活性炭和炭黑为碳源的同一体系,活性炭为碳源的体系反应产物硬度高,这与体系中残余碳的量有关。

参 考 文 献

- [1] Munir Z A. [J]. Am. Ceram. Soc. Bull. 1988, 67(2): 342 ~ 349.
- [2] Shon I J, Munir Z A, Yamazaki K, Shoda K. [J]. J. Am. Ceram. Soc. 1996, 79(7): 1875 ~ 1880.
- [3] Shon I J, Munir Z A. [J]. Mater. Sci. Eng. A 1995, 202(1-2): 256 ~ 261.
- [4] Shon I J, Kim H C, Rho D H, Munir Z A. [J]. Mater. Sci. Eng. A 1999, 269(1-2): 129 ~ 135.
- [5] Shon I J, Rho D H, Kim H C, Munir Z A. [J]. J. Alloy. Compd. 2001, 322(1-2): 120 ~ 126.
- [6] Feng A, Orling T, Munir Z A. [J]. J. Mater. Res. 1999, 14(3): 925 ~ 939.
- [7] Munir Z A. [J]. J. Mater. Synth. Process. 2000, 8(3/4): 189 ~ 196.
- [8] Orrù R, Woolman J, Gao G, Munir Z A. [J]. J. Mater. Res. 2001, 16(5): 1439 ~ 1448.
- [9] Lee Jae Won, Munir Zuhair A. [J]. J. Am. Ceram. Soc. 2001, 84(6): 1209 ~ 16.
- [10] Bernard Frédéric, Charlot Frédéric, Gaffet Eric, Munir Zuhair A. [J]. J. Am. Ceram. Soc. 2001, 84[5]: 910 ~ 14.
- [11] Brookes K J. World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials[M]. International Carbide Data, Hertfordshire UK, 1992, 88.