

场激活燃烧合成碳化钨和碳化钨-钴反应机理

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, Chonju, 561-756, South Korea)

摘 要: 在场激活下燃烧合成碳化钨和碳化钨-钴复合材料, 采用燃烧过程中切断电场的方法, 得到了一系列不同相组成的燃烧产物。通过对样品从反应物端到产物端形貌和相组成的分析, 研究了场激活下钨碳燃烧反应机制, WC 的形成是通过钨碳之间的固-固反应进行的, 首先生成 W_2C , 然后再形成 WC, W_2C 是反应的中间相。金属钴产生液相, 促进了 W_2C 的形成和 W_2C 向 WC 的转化并与 W 和 W_2C 作用形成 W_3C_3Co 类化合物。

关键词: 燃烧合成; 碳化钨; 场激活; 反应机理; 钴

中图分类号: TF123.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0454-5648(2003)12-1155-06

REACTION MECHANISM OF THE FIELD-ACTIVATED COMBUSTION SYNTHESIS OF TUNGSTEN CARBIDE-COBALT COMPOSITES

JIANG Guojian¹, ZHUANG Hanrui¹, LI Wenlan¹, SHON In-Jin²

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Chonbuk National University, Chonju, 561-756, South Korea)

Abstract: The activation of self-propagating combustion reactions in the W-C system and its composites with Co as additives was achieved by using an electric field. The reaction mechanisms of field-activated combustion synthesis (FACS) of tungsten carbide and its composite have been investigated by a using sample-quenched method. Through turning off electric field during FACS process, a series of combustion products with different phase compositions have been obtained. Layer to layer X-ray and microscopic analysis of these combustion products across quenched combustion front suggested that the synthesis of WC is a process involving the solid diffusion of carbon into a carbide layer. W_2C is the intermediate phase between WC and reactants (W and C). Metal additive produces liquid phase and accelerates the diffusion between solid reactants (W and C), which facilitates the formation of W_2C and the transformation from W_2C to WC phase. Moreover, melted Co reacts with W and W_2C to form mixed compounds of type W_3C_3Co .

Key words: combustion synthesis; tungsten carbides; field activation; reaction mechanism; cobalt

作为一种节能的先进材料制备技术, 自蔓延高温合成材料的反应体系一般具有很高的反应热和绝热温度, 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, 在没有活化的情况下, 反应不能启动。以钨-碳体系为例, 钨的

2 种碳化物(WC 和 W_2C)的绝热温度分别是 1 127 °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(1 527 °C), 加入钴后(钴能提高碳化钨材料的韧性), 碳化钨的绝热温度更低, 钴含量对碳化钨的绝热温度的影响见图 1, 详

收稿日期: 2003-07-20。修改稿收到日期: 2003-09-24。

基金项目: 国家自然科学基金重点基金(No. 50232020)资助项目。

作者简介: 江国健(1968~), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2003-07-20. Approved date: 2003-09-24.

Biography: JIANG Guojian (1968-), male, doctor, associate professor.

E-mail: jiangguojian@mail.sic.ac.cn

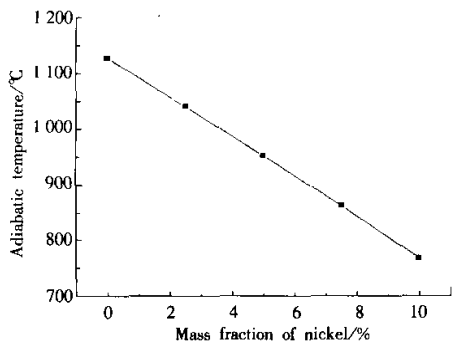


图 1 钴含量对体系绝热温度的影响

Fig. 1 Variation of the adiabatic combustion temperature with the mass fraction (%) of Co for the formation of WC-Co composites

细的计算可参见文献[1]。对于这类放热相对较低的反应体系，目前常用的方法是预热反应物来达到提高绝热温度的目的，但这样常常会在产物中引入由于预热导致的扩散而形成的一些外来相。

近年来，基于采用电场来激活低绝热反应或低反应焓体系的自蔓延高温合成方法，发展了一种称为场激活燃烧合成(field-activated combustion synthesis, FACS)的技术[2]。通过实验结果和模拟研究发现，电场的作用是以 σE^2 的方式提供焦耳热，其中 σ 是电导率， E 是电场强度[3-5]。依靠这种焦耳热点火能引起燃烧反应的启动和燃烧波在一些不能用常规燃烧合成方法制备的材料体系中传播，这些体系包括 WC, SiC, WSi₂, MoSi₂-ZrO₂ 等[2-6]。

尽管自蔓延高温合成和场激活燃烧合成过程有许多独特的特征，例如高温和快速、很少的能量需求等，从而使这些技术非常适用于工业化生产，但是在没有深入了解燃烧反应一些基础知识以前，要直接进行大规模商业化生产是很困难的。为了解决这个问题，对燃烧合成反应和结构形成机理的研究显得非常必要。

众所周知，有许多实验方法可用于进行燃烧反应机理等基础性研究，例如研究工艺参数对实验的影响、同步辐射技术、颗粒-薄膜技术、燃烧波前沿冷却技术等。这些方法中，通常采用燃烧波前沿冷却技术，这是因为它实施简单，只要在燃烧波蔓延过程中对燃烧波前沿进行快速冷却就可实现，而且实验结果能提供对机理研究相对准确和必要的信息。对于那些需通过场激活燃烧合成技术合成的低

放热体系，燃烧波前沿冷却技术更加容易实施，只要在燃烧波蔓延过程中切断电源就可以，因为没有电源，反应立即停止。通过分析相对于冷却反应波不同区域产物显微结构和组成，就有可能获得中间相的信息和在燃烧过程中发生的相组成转变。

实验中采用燃烧波前沿冷却技术，研究了场激活燃烧合成碳化钨和碳化钨-钴复合材料的反应机理。据目前所查资料，尚未发现这方面的报道。

1 实 验

等摩尔的钨和活性碳外加钴粉用作原料以制备碳化钨和碳化钨-钴复合材料。纯度 99.99% 的钨粉(平均粒度 0.6 μm, Korea Tungsten Co.)与纯度 99.99% 的活性碳粉(平均粒度 20 μm, Kojondo Chemical Co.)一起在氧化铝球磨桶中干混，混料后经 XRD 分析没有发现杂质。在某些实验中，纯度 99.8% 钴粉(平均粒度 30 μm, Aldrich Chemical Co.)也加入上述反应物体系中。原料混匀后取出，在钢模中压成尺寸为 10 mm×10 mm×15 mm 的长方形素坯。场激活燃烧反应制备样品实验是在不锈钢压力容器中进行，容器内所充氩气压力为 0.1 MPa。素坯放在 2 个铜电极之间，籍此施加电压，电场垂直于燃烧波蔓延方向。钨丝放在样品的前面来启动燃烧反应，一旦反应启动立即切断电源，实验设备的示意图见图 2。燃烧过程和燃烧波蔓延速率由数码照相机获得，在所有实验中，当燃烧波蔓延到整个样品一半距离时将电压切断，这样就造成燃烧熄灭和燃烧波停止蔓延。X 射线衍射仪和扫描电镜分析燃烧产物的相组成和显微结构。

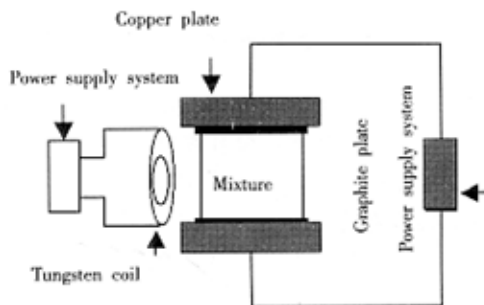


图 2 场激活燃烧合成示意图

Fig. 2 A scheme of field-activated combustion synthesis (FACS)

2 结果和讨论

为了解从反应物到最终产物的反应历程, 在场强为 12.5 V/cm 的作用下启动反应, 在燃烧波向前蔓延至样品一半距离时, 切断电源使燃烧波立即停止蔓延。因为钨碳固-固反应速度相对较慢, 所选择样品的两端作为区域 1 和区域 5。由于反应物和燃烧产物都处于固态, 这样扫描电镜观察就变得比较困难, 这与固相之间对比度相对较低有关。为此, 沿燃烧波蔓延方向, 通过对冷却样品进行逐层相组成和显微结构分析, 清楚地显示了 3 个明显的带着不同颜色的区域(反应物是黑色的, 而产物是灰色的), 分别命名为区域 2、区域 3 和区域 4, 分别表示燃烧波前区域、燃烧波所在区域和燃烧波后区域。图 3 显示了这些区域的显微结构特征, 相应的相组成分析见图 4。区域 1 是反应物的形貌(见图 3a), 从图中可见, 小颗粒的钨被大颗粒的碳所包围, 但没有观察到任何反应的迹象。区域 2(见图 3b)中除了钨、碳外, 还发现了少量钨的碳化物(W_2C 和 WC), 这可从碳颗粒外的产物层可以看出, 这表明钨碳之间的反应已经发生。后三者是区域 3(见图 3c)的主要相, 燃烧产物的形貌显示钨与碳之间已经发生反应, 但据 XRD 分析结果产物中

仍存在钨和碳。区域 4(见图 3d)的 XRD 分析发现燃烧产物中只含钨的碳化物(W_2C 和 WC)和很少量钨和碳。尽管区域 3 和区域 4 的燃烧产物的相种类几乎一样, 明显的区别在于它们的相对含量不同, 区域 4 中 WC 的 XRD 衍射峰强度比区域 3 强, 一些 W_2C 相从 X 射线衍射图中消失, 这说明了随着燃烧波向前蔓延, 燃烧波通过时间较长的区域碳化程度逐步增强了。区域 5 中只发现钨的 2 种碳化物存在。

在相似的合成条件下($E=10$ V/cm), 用加入 10%(质量分数, 下同)钴的钨碳混合物进行金属对场激活燃烧合成 $WC-Co$ 复合材料作用的研究, 采用上述相似的方法对淬火样品进行分析。这些区域 SEM 显微结构和对应的 XRD 分析结果分别见图 5 和图 6。在淬火样品中发现 5 个有明显区别的区域。区域 1 为反应物区域(见图 5a), 区域 2(见图 5b)中钨、碳和少量反应产物(W_2C 和 WC)存在, 而这些反应产物是区域 3(见图 5c)的主要成分, XRD 分析证明钨和碳之间的反应已经发生。但是从覆盖在熔融钴下面样品形貌可见, 在燃烧产物中还存在钨和碳。再往产物区方向移动, 产物的显微结构和相组成逐步发生变化。区域 4(见图 5d)燃烧产物中没有检测到钨。而在区域 5 中仅仅只发现 W_2C , WC 和 Co_3W_3C (见图 5e), 与区域 4 的相组成相比, 一些 W_2C 相的衍射峰已经消失。尽管金属

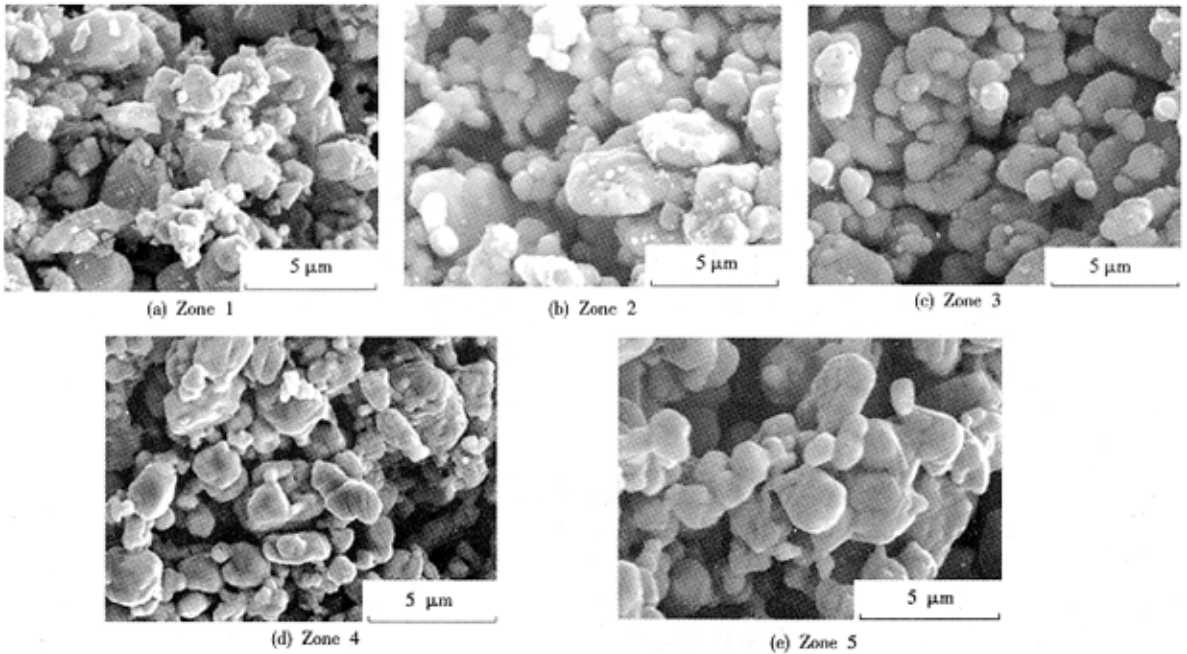


图 3 场激活燃烧合成碳化钨淬火样品各区域的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM photographs of the quenched samples of WC derived by FACS

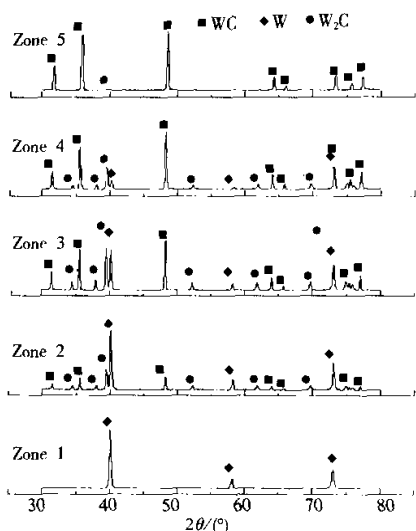


图 4 场激活燃烧合成碳化钨淬火样品各区域的相组成分析

Fig.4 XRD patterns of the corresponding zones of the quenched samples of WC derived by FACS
Note: Zone 1 --Zone5 are same as that in fig. 3

钴的添加使这个体系的绝热温度比 W/C 体系要低 400 ℃ 左右,但在较低的场强作用下也可以得到相似组成的燃烧产物,这是由于钴的熔融促进了固体反应物之间的扩散来形成碳化物。另外,燃烧过程中, W_2C , W 和 Co 反应后会形成类似 W_3C_5M 结构的化合物^[7,8],在本体系中为 Co_3W_3C 。

在以上淬火样品中, W_2C 和 WC 共存,正如文献[9]中报道的那样,等摩尔的碳和钨的反应常常不完全,需更多的碳才能得到单一相的 WC。众所周知,随着电场的降低,燃烧温度也下降。为了确定 W_2C 是否是反应的中间相,采用电场为 2 V/cm 进行淬火实验。接近反应物区域的 XRD 分析结果见图 7,在这个区域中只发现 W, C 和 W_2C ,这证明了 W_2C 确实是反应的中间相。

正如上面提到的那样,由于钨和碳之间的反应速率较低,即使添加了钴,也很难获得单一相的 WC,为此就需要电场长时间对样品作用。但这样常常会引起样品变形,甚至导致样品倒塌。

电场对燃烧合成 WC 燃烧波蔓延速率的影响如图 8 所示。图 8 中显示了与电场强度有关的 3 个区

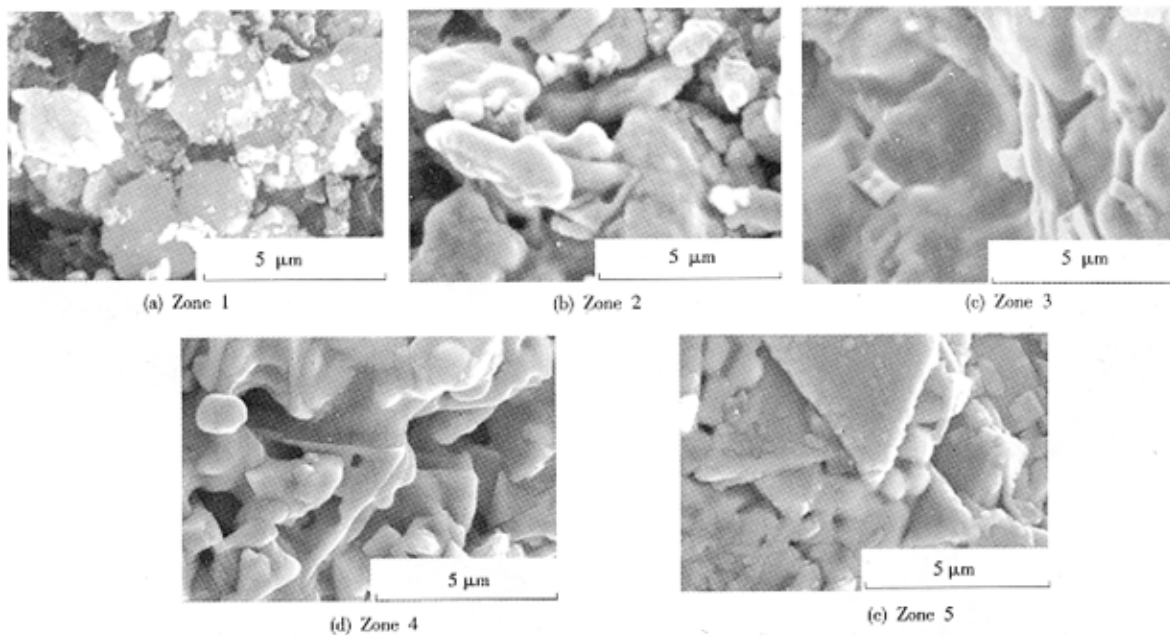


图 5 场激活燃烧合成碳化钨-钴复合材料淬火样品各区域的 SEM 形貌

Fig.5 SEM photographs of the quenched samples of WC - Co composites derived by FACS

域,其中当电场强度超过 15 V/cm 时,反应启动就不需要点火源,即通过电场自身的焦耳热启动反应,这种现象叫作整体燃烧或同时燃烧,即反应在整个样品中同时进行而没有燃烧波的蔓延现象,这

给了我们解决样品变形问题的一些启发。基于场激活燃烧合成的同时燃烧或整体燃烧现象和材料致密化的思想,发展了场激活加压燃烧合成(field-activated pressure-assisted combustion synthesis, FA-

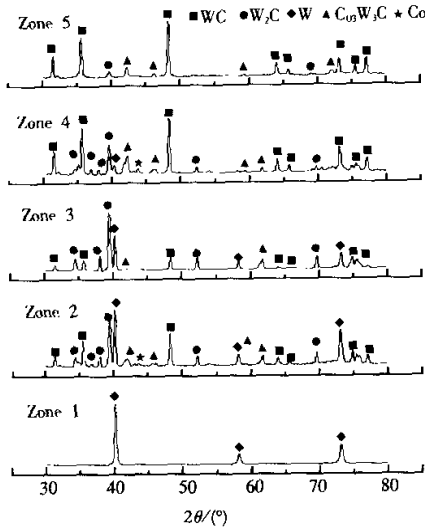


图 6 场激活燃烧合成碳化钨-钴复合材料淬火样品各区域的相组成分析

Fig. 6 XRD patterns of the corresponding zones of the quenched samples of WC-Co composites derived by FACS

Note: Zone 1—Zone 5 are same as that in fig. 5

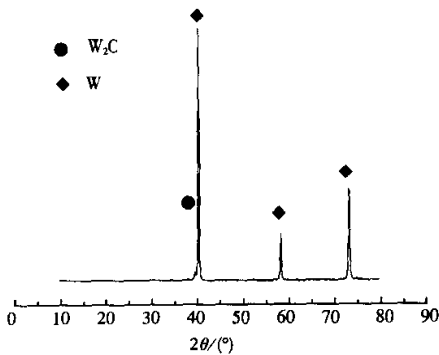


图 7 场强为 2 V/cm 场激活燃烧合成碳化钨淬火样品的相组成分析

Fig. 7 XRD pattern of W-C product synthesized at the electric field of 2 V/cm

PACS) 技术。由于这种技术能保证不出现没有样品倒塌的现象, 反应进行的时间就可以较长, 因此采用这种技术就有可能获得单一相的 WC。以场激活加压燃烧合成 W+C+10%Co 为例, 样品收缩和模具表面的温度随加热时间变化见图 9, 合成产物的相组成见图 10, 结果显示合成产物里只有 WC 和 Co 存在, 有关这方面的研究结果将另文阐述。

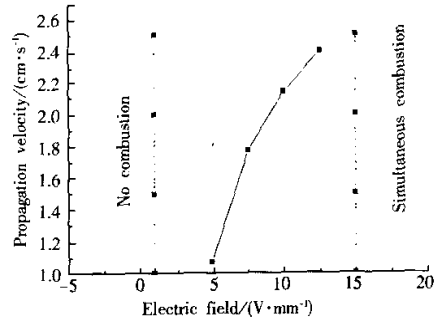


图 8 场强对场激活燃烧合成碳化钨燃烧波速率的影响

Fig. 8 Dependence of wave velocity of combustion with field strength during the synthesis of WC

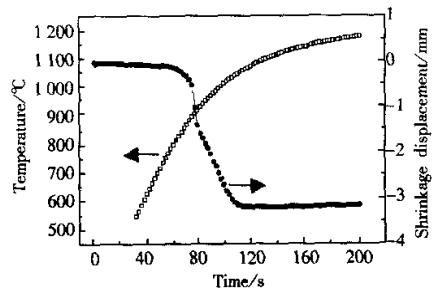


图 9 W+C+10%Co 体系场激活加压燃烧合成样品的收缩和模具表面温度随时间的变化

Fig. 9 Variations of shrinkage displacement and temperature of the die surface with heating time during field-activated combustion synthesis (FAPACS) of W+C+10% (in mass) Co

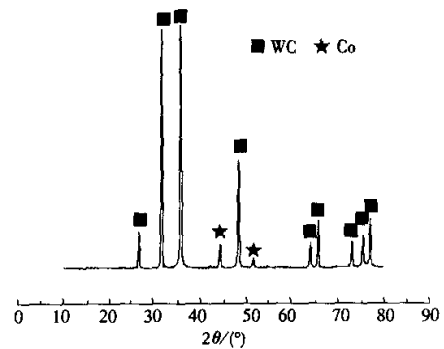


图 10 场激活加压燃烧合成 WC-Co 复合材料的相组成结果

Fig. 10 XRD pattern of the sample of WC-Co composite derived by FAPACS

在以上场激活燃烧反应和场激活加压燃烧合成实验结果的基础上,提出了场激活燃烧合成碳化钨

和碳化钨-钴的燃烧合成机理,总结如表1所示。

由于 W_2C 和 WC 的绝热温度都低于钨(3 407 °C)、

表1 场激活燃烧合成碳化钨和碳化钨-钴复合材料的过渡区和它们的特征

Table 1 Transformation zones and their characteristics during FACS of WC with or without metal additive Co

Kind	Zone	Chemical phase	Nature of structure transformation	Result of the chemical interaction	
W+C	Reactants	W, C	No transformation	No interaction	
	Combustion (1)	W, C, W_2C	Reaction between W and C	Formation of W_2C	
	Combustion (2)	W, C, W_2C , WC	Transformation of W_2C into WC	Formation of WC	
	Final product	WC	Diffusion of carbon into WC lattice	No chemical interaction	
W+C+Co	Reactants	W, C, Co	No transformation	No interaction	
	Combustion (1)	W, C, W_2C , $W_2C_3Co_x$	Reaction between W and C	Formation of W_2C	
		Co melted			
		Decomposition of WC to W_2C or W	Formation of W_2C or W		
	Combustion (2)	Reaction between W, Co and W_2C	Formation of $W_2C_3Co_x$		
		W, C, W_2C , WC	Transformation of W_2C into WC	Formation of WC	
Final product	$W_2C_3Co_x$	Reaction between $W_2C_3Co_x$ and carbon	Formation of WC and Co		
	WC, Co	Diffusion of carbon into WC lattice	No chemical interaction		

碳(3 527 °C)和它们碳化物的熔点(WC 2 327 ~ 2 577 °C, W_2C 2 785 °C),因此燃烧合成碳化钨最可能的反应机理是固-固反应。尽管钨和碳有低的蒸气压(按照蒸气压与温度的关系,钨的蒸气压在 12.5 V/cm 电场作用下通过光测温度计测得的 2 000 °C 温度时为 0.09 mPa,但碳化钨仍然可以通过 FACS 方法获得,这表明碳化钨不可能通过气相反应获得,因为电场对气相的影响是有限的,因此正是在反应过程中电场对电导性物质(钨和碳)的作用,提供了焦耳热、加速了固相和液相之间的电迁移,从而有效地影响了反应的动力学和燃烧产物性质。燃烧反应由碳在钨中的扩散形成 W_2C 开始,接着碳继续扩散到 W_2C 中形成 WC。根据相组成分析结果,在燃烧产物中没有发现钨和钴之间的合金,因此可以认为钴的熔化(熔点 1 492 °C)形成了钨碳与钴之间的类似于 $W_2C_3Co_x$ 的反应产物,但在 FACS 过程中,随着反应时间的延长,在最终产物中仅仅出现碳化钨和钴两相,而且因为反应物中钴含量较少,因此碳化钨也不可能通过钨碳和钴之间的中间相转变形成,所以钴存在下的钨碳燃烧反应机制与场激活燃烧合成碳化钨的反应机制很类似,最大的区别在于钴的熔化起到促进颗粒之间的相互作用、反应物之间的扩散和 W_2C 向 WC 相转化的作用。钴扩散进 WC 然后分散在 WC 颗粒周围形成 WC-Co 复合材料。

3 结 论

研究了钨碳之间场激活燃烧合成反应机制,对淬火样品进行形貌和相组成分析,结果显示,沿着燃烧波蔓延方向这些燃烧反应的相对完全程度不同,钨和碳在场激活下的燃烧合成反应是从碳和钨的反应形成 W_2C 开始,接着碳在 W_2C 的扩散形成 WC。钴的熔化仅仅起着促进钨碳之间固-固反应进行的作用。

参考文献:

- [1] MUNIR Z A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion [J]. Am Ceram Soc Bull, 1988, 67: 342-349.
- [2] MUNIR Z A. The effect of external electric fields on the nature and properties of materials synthesized by self-propagating combustion [J]. Mater Sci Eng A, 2000, 287(2): 125-137.
- [3] SHON I J, MUNIR Z A. Synthesis of $MoSi_2-x Nb$ and $MoSi_2-y ZrO_2$ composites by the field-activated combustion method [J]. Mater Sci Eng A, 1995, 202(1-2): 256-261.
- [4] SHON I J, RHO D H, KIM H C, et al. Synthesis of WSi_2-ZrO_2 and WSi_2-Nb composites by field-activated combustion [J]. J Alloy Compd, 2001, 327(1-2): 66-72.
- [5] 江国健, 庄汉锐, 李文兰, 等. 场激活燃烧合成碳化钨-镍硬质合金[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(12): 1 208-1 211. JIANG Guojian, ZHUANG Hanrui, LI Wenlan, et al. J Chin Ceram Soc(in Chinese), 2003, 31(12): 1 208-1 211.

(continued on p. 1 165)

离子都参与新骨的形成。部分溶解出来的 Ca^{2+} 参与局部矿化过程,一部分可能进入循环并参与“钙库”的循环,还有一部分参与机体的新陈代谢,随排泄物排出体外。可降解的钙磷材料用做替代材料像一个仓库,可参与骨愈合过程中局部矿化过程和钙库循环,就像有生理机能的骨无机物一样。这正说明了无生命的钙磷可降解陶瓷人工骨材料,并可通过降解参与有生命的组织活动——机体正常的生理代谢过程。

4 结 论

β -TCP 陶瓷人工骨植入动物体内后,其降解产生的 Ca^{2+} 的可迅速进入血液中,通过血液循环分布到机体的各脏器组织中,参与机体的新陈代谢,其中一部分主要通过肝、肾从粪、尿中排出体外,不会造成脏器组织的损害及病理性钙化;另一部分则储存于机体的“钙库”中,并被利用参与被植入局部新骨的钙化或植入远处骨组织的新陈代谢,构成生命组织的一部分。

参考文献:

- [1] BEGLEY C T, DOHERTY M J, MOLLANR A B, *et al.* Comparative study of the bioceramic, coral and processed bone graft substitutes [J]. *Biomaterials*, 1995, 16: 1181—1185.
- [2] BASLE M F, REBEL A, GRIZON F, *et al.* Cellular response to calcium phosphate ceramics implanted in rabbit bone [J]. *J Mater Sci*, 1993, 14(3): 273—280.
- [3] MALARD O, BOULER J M, GUICHEUX J, *et al.* Influence of biphasic calcium phosphate granulometry on bone ingrowth, ceramic resorption, and inflammatory reactions: preliminary *in vitro* and *in vivo* study [J]. *J Biomed Mater Res*, 1999, 46: 103—111.
- [4] SCHWARTZ Z, BOYAN B D. Underlying mechanisms at the bone-biomaterial interface [J]. *J Cell Biochem*, 1994, 56: 340—347.
- [5] LU Jianxi, MICHEL D, JACQUES D, *et al.* The biodegradation mechanism of calcium phosphate biomaterials in bone [J]. *J Biomed Mater Res*, 2001, 63: 408—412.
- [6] 任时仁. 生物学中的放射性核技术 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2002: 23—45.
REN Shiren. *Radioactive Nucleus Technology in Biology* (in Chinese). Beijing: Peking University Press, 2002: 23—45.
- [7] HOLLANDER W D, PATKE P. Macroporous calcium phosphate ceramics for bone substitution: a tracer study on biodegradation with ^{45}Ca tracer [J]. *Biomaterials*, 1991, 12: 569—573.
- [8] CHEM Fang, LI Shipu, YAN Yuhua, *et al.* Effect of TCP material on pH value inside and outside phagocytes by using nanometric microelectrode [J]. *Bioceramics*, 1996, 9: 209—212.
- [9] 郑启新, 朱通伯, 杜靖远. 多孔磷酸三钙陶瓷骨内植入后界面变化观察 [J]. 武汉工业大学学报, 1995, 4: 128—131.
ZHENG Qixin, ZHU Tongbo, DU Jingyuan. *J Wuhan Univ Technol* (in Chinese), 1995, 4: 128—131.
- [10] 陈勤, 何季平, 李世普, 等. 多孔磷酸三钙陶瓷骨内植入后的超微结构研究 [J]. 中国生物医学工程学报, 1999, 3: 262—272.
CHEN Qin, HE Jiping, LI Shipu, *et al.* *Chin J Biomed Eng* (in Chinese), 1999, 3: 262—272.
- [11] IRRIGARAY J L, OUDADESSE J P, TERVER S, *et al.* Comparison of the ossification kinetics after implantation of a radioactivated coral and a natural coral [J]. *J Mater Sci*, 1995, 6: 230—234.
- [12] METSGER D S, DEPHILIP R M, HAYES T G. An autoradiographic study of calcium phosphate ceramic bone implants in turkeys [J]. *Clin Orthop*, 1993, 291: 283—294.
- [13] FENG A, GRAEVE O A, MUNIR Z A. Modeling solution for electric field-activated combustion synthesis [J]. *Comp Mater Sci*, 1998, 12 (2): 137—155.
- [14] VINAYO M E, KASSABJI F, GUYONNET J, *et al.* Plasma sprayed WC-Co coatings; influence of spray conditions (atmospheric and low pressure plasma spraying) on the crystal structure, porosity, and hardness [J]. *J Vac Sci Technol*, 1985, A3(6): 2483—2489.
- [15] RAMMATH V, JARAYAMAN N. Characterization and performance of plasma sprayed WC-Co coatings [J]. *Mater Sci Technol*, 1989, 5(5): 382—388.
- [16] McHALE A E ed. *Phase Diagrams for Ceramists*, Volume X, Borides, Carbides and Nitrides [M]. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, 1994. p272.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

(continued from p. 1160)