

文章编号: 1000-324X(2004)04-0876-05

## 场激活燃烧合成碳化钨(II)

## —场激活加压燃烧合成

江国健<sup>1</sup>, 庄汉锐<sup>1</sup>, 李文兰<sup>1</sup>, Shon In-jin<sup>2</sup>

(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:** 通过场激活加压燃烧合成技术, 采用不同钨碳摩尔比例的反应体系, 来致密化碳化钨材料. 研究了温度、反应物组成对产物组成、密度和显微硬度的影响, 结果表明, 最终产物的相对密度在 81.1% 和 84.2% 之间, 样品在 9.8N 作用下的维氏硬度在 731 和 498 kg·mm<sup>-2</sup> 之间.

**关键词:** 燃烧合成; 碳化钨; 场激活; 致密化

**中图分类号:** TF124 **文献标识码:** A

## 1 引言

碳化钨在刀具和抗磨损领域正发挥越来越广泛的作用, 因此研究非常活跃. 合成碳化钨的方法一般由多步骤组成的, 包括产物粉体的合成、粉体的磨碎和致密化, 从而获得致密化的材料. 但是, 这种高温处理会导致剧烈的晶粒粗化, 从而导致细晶粒结构和与此有关的力学性能的丧失, 因此有必要通过仔细控制致密化过程中的参数, 特别是温度和时间, 来减少晶粒长大, 一种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方法.

本工作的第一部分研究了场激活燃烧合成碳化钨, 但由于固态钨碳反应很慢, 因此很难获得单一相的 WC. 而如果在电场作用下长时间处理, 则样品会发生变形甚至倒塌. 在本工作的第一部分中发现的整体燃烧现象提供了解决样品变形问题的启示. 为此, 通过将整体燃烧和材料致密化结合的场激活加压燃烧合成 (Field-activated Pressure-assisted Combustion Synthesis, 简称 FAPACS) 过程, 就可实现复合材料的同时合成和致密化, 而不会出现样品变形倒塌的现象, 并能保证反应进行得比较完全. 同时, FAPACS 也是这样一类快速烧结方法, 已经成功地用来进行陶瓷、金属和金属间致密材料的制备<sup>[1~5]</sup>, 适当改进后, 已能用来制备致密的纳米材料<sup>[6~9]</sup>.

再则, 碳化钨有许多种类物相, 最重要的是 WC 和 W<sub>2</sub>C. 尽管 W<sub>2</sub>C 相在 1300°C 以下是不稳定的, 但在大多数碳化钨粉末中通常是 WC 和 W<sub>2</sub>C 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.

在本研究第二部分中, 我们利用 FAPACS 方法来制备致密的碳化钨材料, 研究各种工艺参数, 如温度和反应物中 C/W 比例对 FAPACS 制备碳化钨产物组成、密度和显微结构的

收稿日期: 2003-04-29, 收到修改稿日期: 2003-06-06

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (50232020)

作者简介: 江国健 (1968-), 男, 博士, 副研究员. jiangguojian@mail.sic.ac.cn.

影响. 有关 FAPACS 制备碳化钨的研究, 目前还没有关于这方面的报道.

## 2 实验过程

不同摩尔比例的钨和碳, 如 1:1、1:1.1、1:1.2、1:1.3 和 1:1.4 用来制备碳化钨, 纯度 99.9% 粒度  $20\mu\text{m}$  的活性碳 (Kojondo Chemical Co.) 和纯度 99.9% 粒度  $0.6\mu\text{m}$  的钨粉 (Korea Tungsten Co.) 和氧化铝介质装入塑粒桶里放在球磨机上进行干磨. 混匀后, 称取一定量的混合物, 倒入石墨模具 (外径 45mm; 内径 20mm; 高 40mm) 内, 模具内衬石墨帛, 接着 4MPa 压力下压 2min 成块, 然后将它放入 FAPACS 设备内, 设备装置如图 1 所示. 实验按照如下步骤进行, 第一步整个系统抽真空到 2.67Pa, 第二步加上 60MPa 的单轴压力, 第三步将 27V 与 3000A 高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, 直到达到所需的温度, 这可由聚焦在石墨模具表面上的光学温度仪测量获得. 与此同时, 压力致密化样品, 并保持压力直到致密, 这由线形计量器测量获得, 最后样品以  $600^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率冷却到室温. 随后将样品从模具中取出, 将样品表面的石墨帛除去, 然后在碳化硅砂纸上磨, 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, X 射线衍射和扫描电镜进行产物的相组成和显微结构分析, 对样品进行维氏显微硬度测量 (1 和 10kg 载重下持续时间 15s).

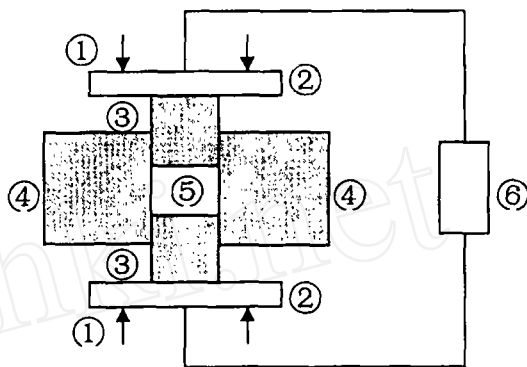


图 1 场激活加压燃烧合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of field-activated and pressure-assisted combustion synthesis

- ①. Pressure application; ②. Graphite block;
- ③. Graphite punch; ④. Graphite die; ⑤. Reactants;
- ⑥. Power supply

## 3 结果和讨论

对于不同钨碳比例的初始反应物, 样品的收缩和模具表面温度随时间的变化如图 2 所示. 样品逐步收缩直至大约  $850^\circ\text{C}$ , 然后在这个温度处收缩增快. 当化学计量比的混合物在 60MPa 压力下加热到  $850^\circ\text{C}$ , 其 XRD 分析结果 (图 3) 显示只有属于反应物的衍射峰出现, 这表明钨和碳没有反应. 但当温度升高到  $1200^\circ\text{C}$  时, XRD 分析结果 (图 4) 显示反应发生了, 形成了两种碳化钨 ( $\text{WC}$  和  $\text{W}_2\text{C}$ ).

另外, 从图 2 看出, 对于反应物为  $\text{W}+1.4\text{C}$  体系来说, 样品收缩起初缓慢, 在 83s 以后变得剧烈, 而对于  $\text{W}+1.0\text{C}$ 、 $\text{W}+1.1\text{C}$ 、 $\text{W}+1.2\text{C}$  和  $\text{W}+1.3\text{C}$  这些体系来说, 收缩剧烈变化的时间则为 60s. 一方面, 初始混合物中活性碳较多, 燃烧温度则较低, 剧烈收缩的时间延后, 这与混合物中反应物相对较少有关; 另一方面, 由于活性碳颗粒较大, 不利于材料致密化. 对应的燃烧产物的 XRD 分析结果 (图 4) 显示, 在本实验碳钨比例范围内, 相组成没有明显的差别, 都含有两种碳化钨, 但在物相的相对含量上有一些细小的差别.

为了从燃烧产物中除去  $W_2C$ , 我们将温度重新设置, 从  $1200^{\circ}\text{C}$  提高到大约  $1250^{\circ}\text{C}$ . 对于不同钨碳比例的初始反应物, 样品的收缩和模具表面温度随时间的变化如图 5 所示. 对于 W+1.1C 和 W+1.2C 体系来说, 样品收缩起初缓慢, 在 5s 以后变得剧烈. 与  $1200^{\circ}\text{C}$  的情况相比, 高的电流导致反应的提早出现. W+1.3C 体系则与上述情况不同, 样品剧烈收缩不明显, 这与体系中过量碳不利于材料致密化有关. 这些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%. 随着在混合物中碳钨比例的增加, 燃烧产物的密度减小, 这可能与大颗粒碳不利于样品致密化有关. 图 6 显示各体系对应的 XRD 分析结果, 与上述  $1200^{\circ}\text{C}$  的情况不同,  $1250^{\circ}\text{C}$  情况下 W+1.3C 和 W+1.1C 体系的燃烧产物相组成上可观察到清晰的差别, W+1.3C 和 W+1.2C 体系反应完全,  $W_2C$  没有在燃烧产物中检测到, 而在 W+1.1C 体系中仍然发现少量  $W_2C$ .

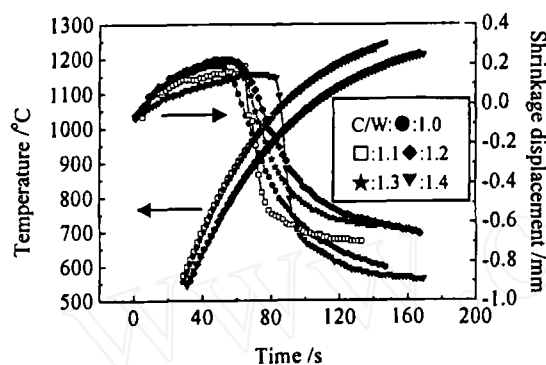


图 2 不同 W+C 体系样品的收缩和模具表面温度随时间的变化 (设定温度:  $1200^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 2 Variation of shrinkage displacement and temperature with heating time during synthesis (preestablished temperature:  $1200^{\circ}\text{C}$ )

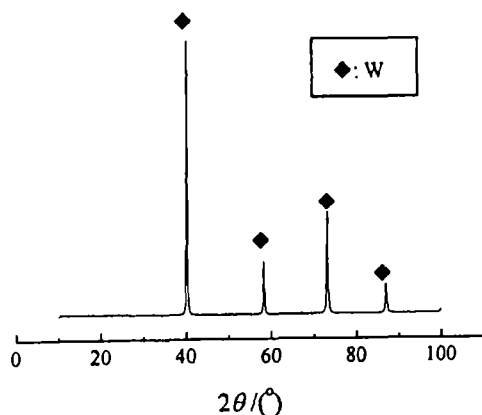


图 3 碳钨体系加热到  $850^{\circ}\text{C}$  时的相组成

Fig. 3 XRD patterns of the W+C system heated to  $850^{\circ}\text{C}$

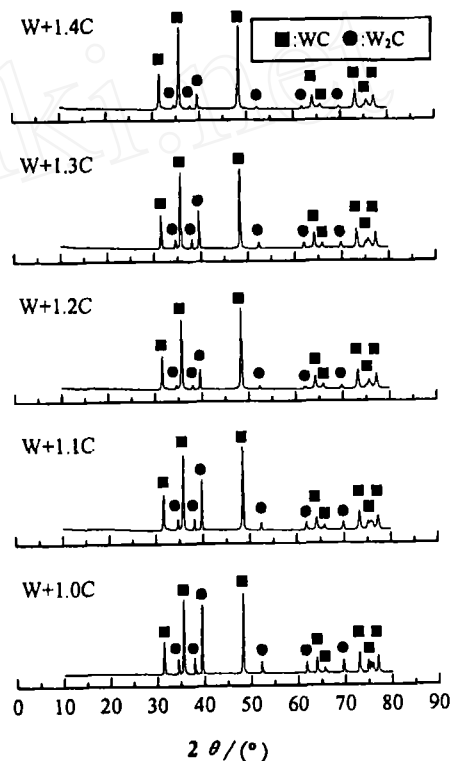


图 4 不同 W+C 体系场激活加压燃烧合成产物加热到  $1200^{\circ}\text{C}$  时的 XRD 结果

Fig. 4 X-ray powder patterns for the FAPACS reaction products heated to  $1200^{\circ}\text{C}$

最后, 对抛光样品进行了 1kg 载重下的维氏硬度测量, W+1.1C、W+1.2C 和 W+1.3C 样品的硬度值分别为 731、575 和  $498\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ , 这些值是至少 15 次压痕的平均值, W+1.1C

体系的硬度高于 W+1.2C 和 W+1.3C 体系的硬度. 众所周知,  $W_2C$  的硬度 ( $3000\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) 要高于 WC 的硬度 ( $2400\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ ), 活性碳的硬度要低于碳化钨的硬度. 对于前者, 钨碳反应完全程度相对较低, 导致燃烧产物中有过量的  $W_2C$ , 而对于后者, 产物中有过量的碳, 合成产物硬度就较低. 事实上, 尽管通过添加过量碳, 单一相的 WC 能在短时间的 FAPACS 过程中获得, 但燃烧产物中还存在大量的碳, 与石墨炉中氢气气氛下通过加热钨粉和碳黑来合成碳化钨的传统合成方法<sup>[10]</sup> 相比, 碳钨比例已经远远偏离 1:1.

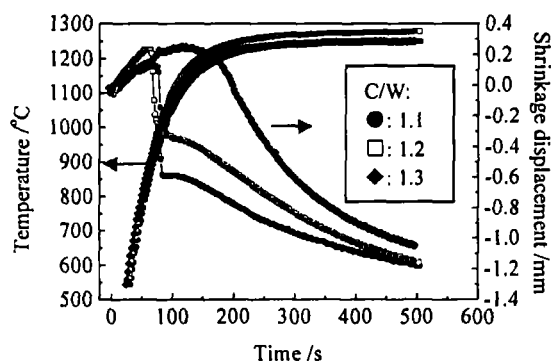


图 5 不同 W+C 体系样品的收缩和模具表面温度随时间的变化 (设定温度:  $1250^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 5 Variation of shrinkage displacement and temperature with heating time during synthesis (preestablished temperature:  $1250^{\circ}\text{C}$ )

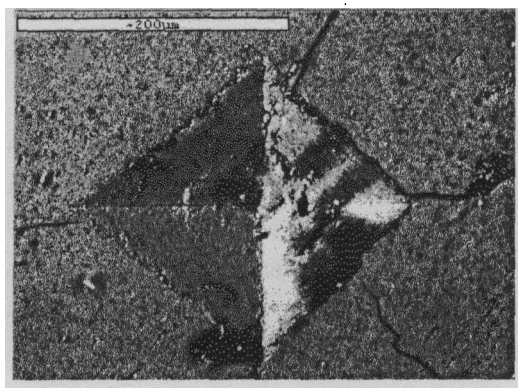


图 7 10kg 载重下 W+1.3C 体系的维氏硬度压痕

Fig. 7 Vickers microhardness indentations in W+1.3C (10kg load)

W+1.3C 体系典型的硬度压痕如图 7 所示, 裂缝从压痕的角上伸出. 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材料 (例如金属钴和镍) 形成复合材料, 场激活加压燃烧合成 WC-Co 和 WC-Ni 复合材料的研究结果将在其它地方报道.

#### 4 结论

通过使用场激活加压燃烧合成方法, 以不同钨碳比例反应物为起始物, 合成和致密化

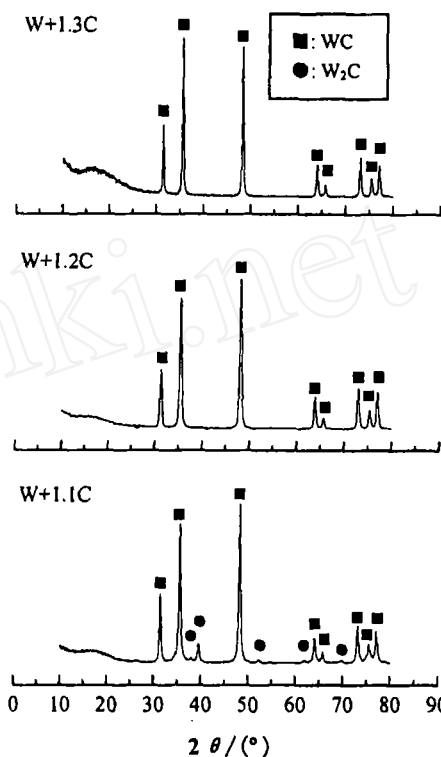


图 6 不同 W+C 体系场激活加压燃烧合成产物加热到  $1250^{\circ}\text{C}$  时的 XRD 结果

Fig. 6 X-ray powder patterns for the FAPACS reaction products heated to  $1250^{\circ}\text{C}$

一步完成, 制备了碳化钨材料. 石墨模具表面的温度低于 850°C, 钨碳反应不能进行. 碳钨比例较低的体系, 样品的收缩开始比较缓慢, 直至反应起始温度, 随后样品收缩剧烈, 而对于碳钨比例较高的体系, 只出现收缩缓慢变化的情况. 随着反应物中碳含量的增加, 合成产物的相对密度减小. 维氏硬度测量结果显示, 不同组分合成产物的硬度不同.

### 参考文献

- [1] Shon I J, Munir Z A, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (8): 1875-1880.
- [2] Shon I J, Munir Z A. *Mater. Sci. Eng. A*, 1995, **202** (1-2): 256-261.
- [3] Shon I J, Kim H C, *et al.* *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **269** (1-2): 129-135.
- [4] Shon I J, Rho D H, *et al.* *J. Alloy. Compd.*, 2001, **322** (1-2): 120-126.
- [5] Feng A, Orling T, Munir Z A. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**: 925-939.
- [6] Munir Z A. *J. Mater. Synth. Processing*, 2000, **8** (3/4): 189-196.
- [7] Orrù R, Woolman J, *et al.* *J. Mater. Res.*, 2001, **16** (5): 1439-1448.
- [8] Lee Jae Won, Munir Zuhair A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84** (6): 1209-1216.
- [9] Bernard Frédéric, Charlot Frédéric, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84** (5): 910-914.
- [10] Brookes K J. *World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials*, International Carbide Data, Hertfordshire UK, 1992. 88.

## Field Activated Combustion Synthesis of Tungsten Carbide (II) —Field-activated Pressure-assisted Combustion Synthesis

JIANG Guo-Jian<sup>1</sup>, ZHUANG Han-Rui<sup>1</sup>, LI Wen-Lan<sup>1</sup>, Shon In-jin<sup>2</sup>

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

**Abstract:** The field-activated pressure-assisted combustion synthesis (FAPACS) process was utilized to produce and densify tungsten carbides material from tungsten and carbon powders with different mole ratios. The effects of the temperature, the reactants composition on the products composition, density and microhardness were investigated. The relative densities of end-products are from 81.1% to 84.2%. Vickers microhardness measurements (at 1kg force) on the dense samples gave values from 731kg·mm<sup>-2</sup> to 498kg·mm<sup>-2</sup>.

**Key words** combustion synthesis; tungsten carbide; field activation