

简 报

场激活燃烧合成碳化钨-镍硬质合金

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: 由于 W+C 体系反应热低, 因此不能用常规燃烧合成方法制备, 鉴于此, 采用场激活燃烧合成技术, 以 W、C 和 Ni 为原料制备了 WC-Ni 复合材料, 研究了电场对燃烧合成 WC-Ni 的影响。研究表明: 只有当施加的场强超过临界值, 燃烧波才能蔓延。燃烧产物的特性与场强有关, 当场强增加时, X 射线衍射图中 WC 相的衍射峰强度增强, 表明碳在钨中的扩散随场强的增强而增大。研究了样品初始相对密度对燃烧温度和燃烧波蔓延速率的影响, 表明燃烧温度和燃烧波蔓延速率的最大值出现在一个合适的相对密度处。

关键词: 燃烧合成; 碳化钨; 镍; 场激活

中图分类号: TF123.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0454-5648(2003)12-1208-04

TUNGSTEN CARBIDE-NICKEL COMPOSITES SYNTAESIZED BY FIELD-ACTIVATED COMBUSTION

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, Chouju, 561-756 South Korea)

Abstract: Owing to the low reaction enthalpies of W+C system, tungsten carbide can not be synthesized by combustion synthesis. In view of it, field-activated combustion synthesis method was applied in the fabrication of WC-Ni composites from the reactants of W, C and Ni. The effects of electric field on the fabrication of the WC-Ni system were investigated. The results show that self-sustaining combustion in elemental reactants with compositions corresponding to WC-wNi ($0 \leq w \leq 10\%$, in mass) composites can be activated only when the imposed field is above a threshold value. The nature of combustion product depends on the magnitude of the field. The strength of diffraction peak of WC in XRD pattern increases with the increase of field strength. The effects of the relative densities of the reactant compacts on the synthesis of tungsten carbide were also studied. The results show that the maximum values of the combustion temperature and wave velocity will be attained at the optimum relative density.

Key words: combustion synthesis; tungsten carbides; nickel; field activation

碳化钨具有高熔点、高硬度、高断裂韧性和高压压缩强度等优异性质, 广泛应用于工具材料和耐磨部件中。通常采用添加韧性金属, 例如金属钴和镍, 以改善碳化钨的延性韧化。WC-Ni 类一般采用粉末冶金途径来制备, 包括碳化钨粉末的制备、与金属的混合、造粒、成型和烧结等过程, 其中一些步骤需要高温和长时间处理, 而这样处理会引起明显的晶粒粗化, 从而不能获得细的晶粒结构和高的机械性能。

自蔓延高温合成法^[1]所用的材料反应体系一般具有很高的反应热和绝热温度。对于钨-碳体系, 钨的 2 种碳化物 (WC 和 W₂C) 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。当加入镍后, 碳化钨的绝热温度还要降低, 镍含量对碳化钨的绝热温度的影响如图 1 所示, 详细的计算可以参见文献[1]。在没有活化的情况下, 钨碳反应不能启动。对于这类放热量相对较低的反应体系, 目前常用的

收稿日期: 2003-05-14。修改稿收到日期: 2003-07-07。

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: 2003-05-14. Approved date: 2003-07-07.

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

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

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形成的一些外来相。

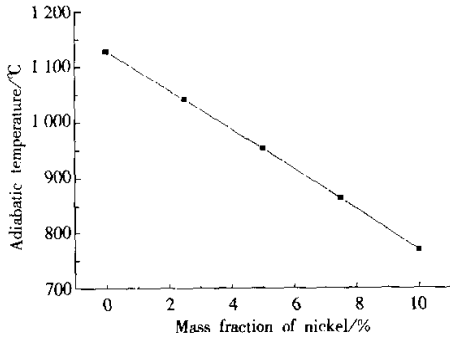


图 1 镍含量对碳化钨-镍体系绝热温度的影响

Fig. 1 Effect of the mass fraction of Ni for the formation of WC - Ni composites on the adiabatic combustion temperature

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, 发展了称之为场激活燃烧合成 (field-activated combustion synthesis, 简称 FACS) 的技术^[2]。实验结果和模拟研究发现: 电场的作用是以 σE^2 的方式产生焦耳热, 其中 σ 是电导率, E 是电场强度^[3]。依靠这种热能, 点火引起燃烧反应和燃烧波在一些不能用常规燃烧合成方法合成的材料体系中的传播, 这些体系包括 SiC, SiC - AlN, B₄C - TiB₂, MoSi₂ - SiC, Ti₃Al 等^[2,4,5]。

为克服常规方法制备 WC - Ni 复合材料的缺陷, 采用了场激活燃烧合成技术制备碳化钨-镍复合材料, 研究的目的在于了解电场激活在燃烧合成 WC - Ni 复合材料中的作用。据目前所查资料, 尚未发现有关这方面的报道。

1 实 验

实验配方为等摩尔的钨和活性炭, 此外外加一定质量分数镍粉。99.99% 的钨粉 (平均粒度 0.6 μm , Korea Tungsten Co.) 与 99.99% 的活性炭粉 (平均粒度 20 μm , Kojondo Chemical Co.) 和 99.8% 镍粉 (平均粒度 30 μm , Aldrich Chemical Co.) 经配料后在氧化铝球磨桶中干磨, 后经 XRD 分析没有发现杂质。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, 接着放在 2 个铜电极之间, 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。场激活燃烧反应实验在不锈钢压力容器中进行, 容器中充 0.1 MPa 压力的氩气。由数码相机检测燃烧过程并由此计算燃烧波蔓延速率, 即为样品长度除以燃烧波从样品一端蔓延到另一端所需的时间。由光学高温仪测量燃烧时样品表面的温度, 测量误差为 1 °C,

仪器的响应时间为 10 ms。采用 X 射线衍射仪和扫描电镜对燃烧产物的相组成和显微结构进行分析。

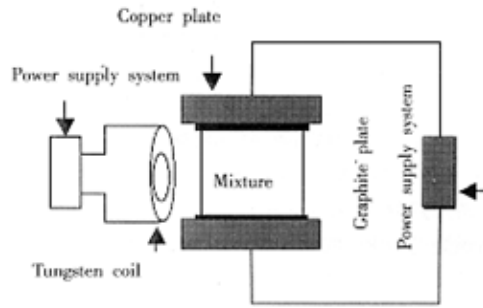


图 2 场激活燃烧合成示意图

Fig. 2 Schematic representation of field-activated combustion synthesis (FACS)

2 结果和讨论

一般情况下, 对于钨碳体系, 单独施加电场 (特别高的电场强度除外) 或点火均不能产生燃烧波。不加电场, 即使将样品一端暴露在点火源下几分钟也不能启动反应或出现反应明显发生的现象。场激活燃烧合成 WC - Ni 体系的实验结果显示, 只有当场强超过一定 (临界) 值, 燃烧波才能在反应体系中传播, 否则燃烧波不能维持。反应物中镍含量对电场强度临界值的影响如图 3 所示。随着反应物中镍含量的增加, 场强临界值也增大。图 3 中显示了与电场强度有关的 3 个区域。当场强小于 2 V/cm, 没有燃烧反应发生, 而当场强超过 25 V/cm, 不再需要点火源, 或者说电场提供的焦耳热能够启动反应, 这种现象叫做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蔓延现象的出现。

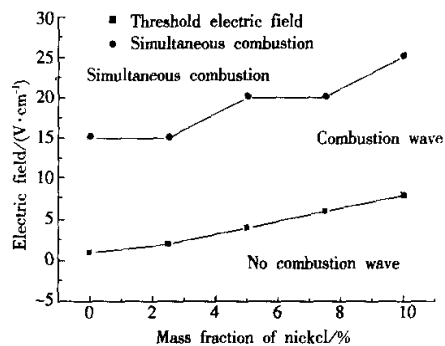


图 3 镍含量对场强临界值和整体燃烧场强的影响

Fig. 3 Effect of the mass fraction of nickel in the reactants on the threshold value and simultaneous combustion of electric field

电场对 WC-Ni 体系制备过程中燃烧波蔓延速率的影响如图 4 所示,当场强在 1 V/cm 和 25 V/cm 之间时,燃烧波蔓延速率随着场强的增加而增大,这与大场强提供较大焦耳热有关。随着反应物中镍含量的增加,燃烧波蔓延速率降低,这是因为相对于钨碳反应来说,镍不提供反应热。图 5 显示了电场对燃烧最高温度的影响。随着电场的增强,燃烧温度也增大,以 WC-2.5% (质量分数,下同) Ni 体系为例,电场强度为 5 V/cm 时,燃烧最高温度为 1 532 °C,而当强度增加到 10 V/cm,燃烧最高温度增大到 1 835 °C。在场激活燃烧过程中,电场提供的能量加上反应化学能促使了反应的启动和燃烧波的蔓延。

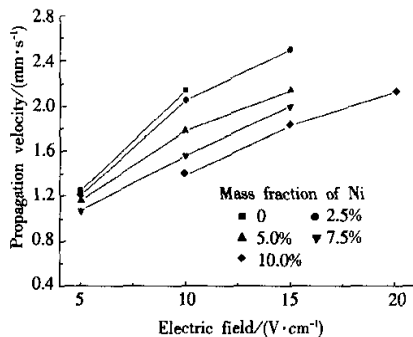


图 4 在合成 WC-Ni 复合材料中场强对燃烧波速率的影响
Fig. 4 Dependence of wave propagation velocity on field strength in the synthesis of WC-Ni composites (relative density 51% for compacts)

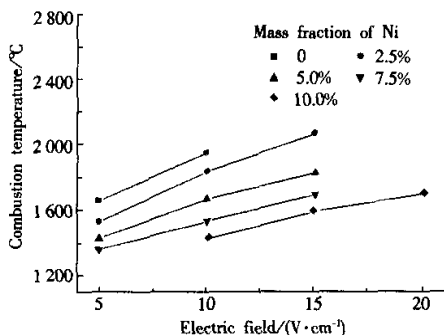


图 5 在合成 WC-Ni 复合材料中场强对燃烧最高温度的影响
Fig. 5 Dependence of combustion maximum temperature on field strength in the synthesis of WC-Ni composites (relative density 51% for compacts)

反应物的原始密度也对燃烧过程产生影响。图 6 显示燃烧波蔓延速率与反应物初始密度的关系。从图 6 中可见,蔓延速率开始比较低,随着初始密度的增加,燃烧波蔓延速率逐步增大,直至最大值,如果初始密度再增加,蔓延速率反而下降。这种燃烧波蔓延速率与初始密度的关系与其它反应体系的实验结果很类似^[6]。这可用反应体系中的热导

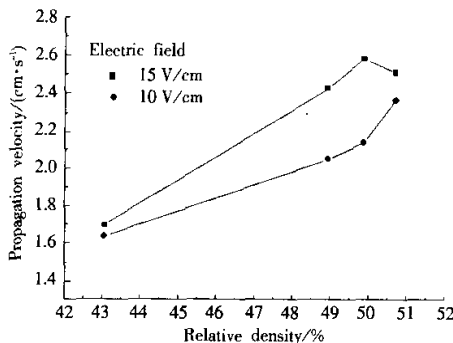


图 6 不同场强下场激活燃烧合成 WC-Ni 复合材料的初始相对密度对燃烧波蔓延速率的影响
Fig. 6 Effect of the relative density on the measured wave velocity for the compacts FACS WC-Ni composites at different field strength

与密度之间的关系来解释,低密度对应低的热导,导致从燃烧区域向临近区域传递的热量有限,从而热量不能以足够高的速度提高临近地区的温度并很快达到反应的点火温度。另一方面,如果相对密度太高,热量传递距离就较远,散布在整个样品中,结果点火温度就不能很快达到,这 2 种情况都导致低的燃烧波蔓延速率。另外,对比场强为 10 V/cm 与 15 V/cm 的燃烧波蔓延速率,发现最大蔓延速率对应的密度值向较低的初始密度处移动。对于 WC-10% Ni 体系,场强 15 V/cm、相对密度 50% 时,燃烧波蔓延速率达到最大值 2.57 mm/s;而当场强为 10 V/cm 时,燃烧波蔓延速率最大值 2.36 mm/s 出现在相对密度 51% 处。随着电场的增强,电场对热量的传输作用变得明显,这样燃烧波蔓延速率的最大值就出现在较低相对密度处。

图 7 显示了场强在 10 V/cm 到 20 V/cm 之间燃烧合成产物的相组成分析结果,在所有的燃烧产物中都没有发现未

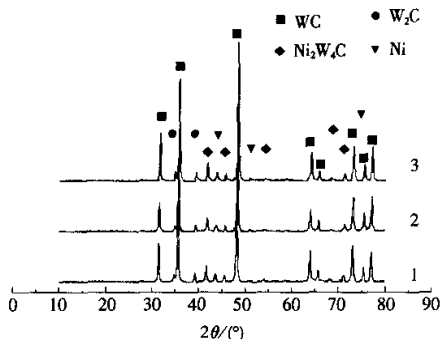


图 7 场激活燃烧合成 WC-10% Ni 的 XRD 图
Fig. 7 XRD patterns of WC-10% (in mass, same below) Ni composites synthesized at various voltages 1—10V/cm; 2—15V/cm; 3—20V/cm

反应的钨存在。随着场强的增大, 燃烧变得剧烈, 燃烧产物的组成发生了变化。场强的增加导致碳在钨中溶解度的增加, 碳化钨的衍射峰逐步增强。尽管金属镍的熔化促使碳在钨中扩散, 有利于碳化钨的形成, 但在燃烧产物中也检测到少量的 W_2C 相。根据文献[7]发现, 等摩尔的钨碳反应物不能导致钨和碳的完全反应, 需要更多的碳才能获得 WC 单一相, 所以实验中采用等摩尔钨碳反应时, 在燃烧产物中都含有 W_2C 和 WC 相, 也与这个观点一致。另外, Ni_3W_2C 存在于燃烧产物中, 它是从 W_2C 、W 与 Ni 反应后形成 $W_2C \cdot Ni_3$ 的化合物^[8,9] (实验中所获得的是 Ni_3W_2C)。图 8 显示了电场强度为 10 V/cm 合成产物的显微结构特征。限于篇幅, 场激活燃烧合成碳化钨-镍复合材料的燃烧合成机理将在另文中阐述。

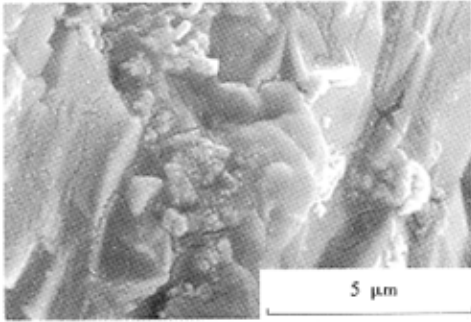


图 8 场强为 10 V/cm 时场激活燃烧合成产物 WC - 10%Ni 的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM photograph of the FACS sample WC - 10% Ni at the electric field strength of 10V/cm

3 结 论

研究了电场在燃烧合成碳化钨-镍复合材料中的作用, 结果显示电场对这些反应有着较大的影响。只有当场强超过临界值后才能建立燃烧波, 燃烧波蔓延速率和燃烧温度随着场强的增加而变大。此外, 研究了反应物相对密度对场激活下燃烧合成的影响, 最大的蔓延速率出现在适当的电

场强度处。在所有的燃烧波蔓延情况下燃烧产物中都发现了 WC 和 W_2C , 但是这些相的相对含量与场强有关, 随着场强的增加, WC 的含量增加, 而 W_2C 的含量则减少。

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] FENG A, GRAEVE O A, MUNIR Z A. Modeling solution for electric field-activated combustion synthesis [J]. Comp Mater Sci, 1998, 12(2): 137Z-135.
- [4] SHON I J, MUNIR Z A. Synthesis of $MoSi_2-xNb$ and $MoSi_2-yZrO_2$ composites by the field-activated combustion method [J]. Mater Sci Eng A, 1995, 202(1-2): 256-261.
- [5] SHON I J, RHOD H, KIM H C, MUNIR Z A. 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.
- [6] CARRILLO - HEIAN E M, GRAEVE O A, FENG A, et al. Modeling studies of the effect of thermal and electrical conductivities and relative density of field-activated self-propagating combustion synthesis [J]. J Mater Res, 1999, 14(5): 1949-1958.
- [7] HAGEN A P. Formation of Bonds to C, Si, Ge, Sn, Pb, part 4. In: ZUCKERMAN J J ed. Inorganic Reactions and Methods. Vol 12b. New York: VCH Publishers, 1990. 512.
- [8] 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.
- [9] RAMNATH V, JARAYAMAN N. Characterization and performance of plasma sprayed WC - Co coatings [J]. Mater Sci Technol, 1989, 5: 382-388.