

Pt 催化作用下无氢碳化制备纳米 WC 粉及其烧结性能研究

陈伟聪, 唐建成, 叶楠, 石兴旺, 周威威

(南昌大学, 江西 南昌 330031)

摘 要: 针对无氢碳化中反应速率缓慢、颗粒长大的问题, 在无氢碳化过程中添加少量 Pt 作为催化剂, 制备纳米 WC 粉。采用热压烧结对 WC 粉进行烧结得到无粘结相硬质合金。研究了 Pt 添加对 WC 粉的形貌和烧结性能的影响, 以及 Pt 和烧结温度对烧结样品的致密化、组织和力学性能的影响。结果表明, 少量的 Pt 可显著降低无氢碳化温度, 制备的 WC 粉粒径细小且均匀。随着烧结温度的升高, 无粘结相硬质合金的致密度增加, 晶粒尺寸增大, 硬度与断裂韧性增加, 但烧结温度过高, 出现异常长大晶粒和 W_2C , 导致无粘结相硬质合金的断裂韧性严重下降。最佳烧结工艺为: 烧结温度 1700 °C, 保温 60 min, 压力 40 MPa; 所得无粘结相硬质合金致密度达到 98.8%, 平均晶粒尺寸为 263.6 nm, 维氏硬度和断裂韧性分别为 28 870 MPa 和 7.1 MPa·mm^{1/2}。

关键词: 无氢碳化; 纳米 WC 粉; 无粘结相硬质合金; 热压烧结

中图分类号: TG135+.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3847-07

无粘结相硬质合金是指不含或含很少量金属黏结剂(<0.5%, 质量分数)的一种硬质合金产品。无粘结相硬质合金与传统的 WC-Co 硬质合金相比有着更高的硬度、弹性模量、高导电导热率、优良的耐腐蚀性能和抛光性能。因此, 非常适用于超高压水切割砂管、超高压喷嘴、高耐磨性密封圈、电子封装材料、重负载滑动密封耐磨件等要求高精度、高硬度、高抗变形性及高耐腐蚀性环境的领域^[1,2]。无粘结相碳化钨在烧结过程中没有液相出现, 其致密化过程依靠扩散完成, 而且碳化钨本身具有高熔点和低自扩散系数的特点, 制备致密化的无粘结相碳化钨困难, 所以提高碳化钨粉末的烧结活性是无粘结相碳化钨致密化的关键^[3,4]。

目前, WC 粉的制备方法主要有有氢碳化和无氢碳化 2 种^[5-8]。有氢碳化包含还原和碳化 2 个步骤, 还原和碳化过程中氢都参与反应, 氢还原过程中产生的大量水蒸气会加速氧化钨的挥发, 导致 W 颗粒通过“挥发-沉积”机制发生快速长大和异常长大, 导致粉末粒度大和粒度分布范围宽。无氢碳化将还原和碳化一步完成, 制备的粉末性能优良, 但具有因碳原子活性不高引起的碳化速度慢和碳化温度高的缺点。本研究在原料中添加氯铂酸(铂的含量为 0.01%, 质量分数), 氯铂酸在高温发生分解和还原生成铂单质颗粒,

铂具有促进 C-C 键断键的特性^[9-11], 从而可以增加碳原子的活性, 提高了碳化速度并降低了碳化温度, 制备出均匀细小、分散性良好的纳米 WC 粉, 并且采用热压烧制备超细晶无粘结相硬质合金。通过研究烧结参数对无粘结相硬质合金的显微组织和力学性能的影响, 获得最佳热压烧结工艺。

1 实 验

将偏钨酸铵、活性炭按质量比 5.4:1, 氯铂酸按一定重量比溶于 80 °C 的去离子水中, 利用喷雾干燥得到复合盐粉末。将复合盐粉末置于 600 °C 通氮气气氛中煅烧 1 h, 煅烧阶段升温温度为 10 °C·min⁻¹。氮气流量为 1 L·min⁻¹, 在 900~1200 °C 通氩气气氛中碳化 2 h。碳化阶段升温温度为 10 °C·min⁻¹, 氩气流量为 0.5 L·min⁻¹, 反应结束后随炉冷却, 降至室温时取出样品进行检测、烧结。

无粘结相硬质合金制备采用热压烧结。具体制备工艺为: 采用无氢碳化制备的 WC 粉, 添加 2%(质量分数) PVA 作为成型剂, 与适量无水乙醇放入硬质合金球磨罐中, 在行星式球磨机中湿磨, 球磨结束后, 在真空干燥箱中干燥 3 h, 干燥温度 80 °C。在不同温度下进行真空热压烧结, 烧结工艺曲线如图 1 所示。

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(51864034); 南昌大学创新专项资金(CX2018007)

作者简介: 陈伟聪, 男, 1994 年生, 硕士生, 南昌大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031, 电话: 0791-83969559, E-mail: chenwc0914@163.com

利用 Bruker D8 Focus X 射线衍射 (XRD) 仪对 WC 粉体及无粘结相硬质合金进行物相检测。通过 FEI-Quanta 450F 场发射扫描电镜(FEI-SEM)观察 WC 粉末的形貌及无粘结相硬质合金的微观组织。对 SEM 图像进行 2D-粒径分析,在每个样品不同视场内取 500 个粉末颗粒、晶粒,用截线法测量粉末、无粘结相硬质合金的平均粒径。采用 JEM-2100F 型高分辨透射电镜(TEM)观察无粘结相硬质合金的微观结构与 EDAX Genesis XM4 Neptune 能谱分析仪进行样品微区成分分析。利用 HV-1000 维氏硬度计检测试样的显微维氏硬度。采用排水法测定烧结试样的密度。采用硬度压痕法计算烧结试样的断裂韧性。硬度压痕公式^[9]:

$$K_{IC} = 0.0889 \sqrt{HV} \sqrt{\frac{P}{\sum_{i=1}^4 C_i}} \quad (1)$$

式中: HV 为维氏显微硬度, P 为压痕载荷, C 为裂痕长度。

2 结果与讨论

2.1 铂催化剂对碳化过程的影响

图 2 为在不同温度下保温 2 h, 添加氯铂酸(0.01% Pt, 质量分数, 下同)和不添加氯铂酸时无氢碳化反应产物的 XRD 图谱。从图 2a 的 XRD 结果可以看出, 在原料粉末中没有氯铂酸的加入时, W 粉末在 900 °C 碳化时, 未开始渗碳反应, 仍处于还原阶段, 且有少量 WO_2 未被还原完全。但是随着碳化温度升高到 1000 °C 时, 渗碳反应开始进行, 产物出现中 W_2C 和 WC 的相。当碳化温度从 1100 °C 升到 1150 °C 时, W 的衍射峰完全消失, W_2C 的衍射峰减弱, WC 的峰强度增强。在碳化温度达到 1200 °C 时, 才能获得纯 WC。说明碳化温度对 W 的渗碳反应影响很大, 且需要达到某一个临界温度才能碳化完全。

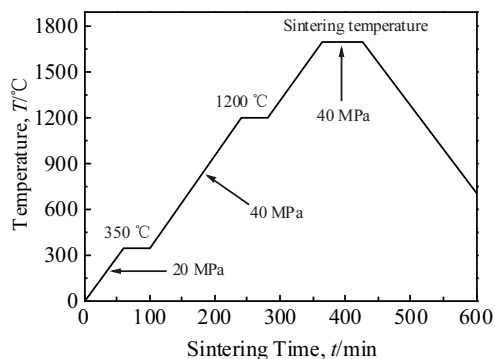


图 1 无粘结相硬质合金热压烧结工艺示意图

Fig.1 Schematic representation of the temperature varying with the heating time during HPS

图 2b 为在原料粉末中加入 0.01%Pt 时碳化反应产物的 XRD 图谱。与没有添加氯铂酸的情况相比, WC 的形成温度明显降低, 在 900 °C 时, 氧化钨已经被还原完全了, 并且有部分渗碳。在 1000 °C 时只有少量 W_2C , 在 1050 °C 时 W 就能够完全碳化。相比于未添加氯铂酸的原始粉末, 完全碳化温度下降了 150 °C。这是因为氯铂酸在高温发生分解和还原生成铂单质颗粒, 铂单质具有促进 C-C 键断裂的性质^[10-12], 从而可以增加获得高活性的碳原子的概率, 进而能加速氧化钨的还原过程和钨的碳化过程。可以用以下公式表示催化过程:



式(2)~(4)中, Pt^* 表示 Pt 催化剂表面的活性催化点, C 表示未活化的 C 原子, $Pt - C$ 表示 Pt 表面的高活性的 C 原子。在铂单质的催化作用下, 大大降低了 C 原子进入 W 晶格中的能量壁垒, 从而降低了碳化温度, 加速了碳化过程。

图 3 为添加 0.01%Pt 和未添加 Pt 的粉末在 1050 和 1200 °C 保温 2 h 得到的碳化钨粉末的 SEM 形貌。从图 3a 可见, 添加了 0.01%Pt 的 WC 粉一次颗粒为球

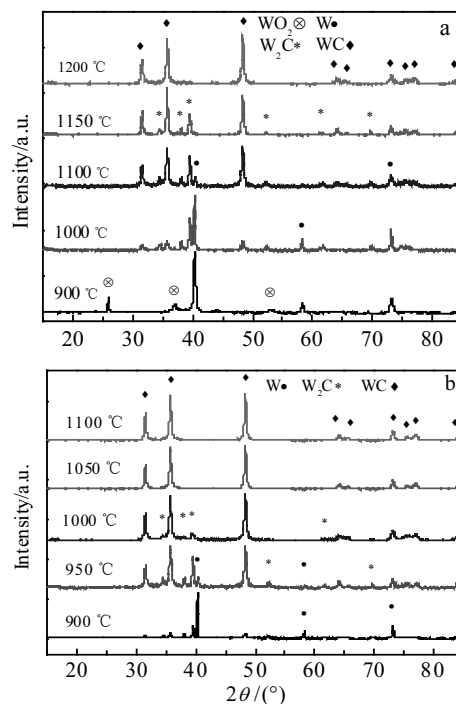


图 2 不同铂含量的原始粉末在不同温度碳化的反应产物的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the reaction products of carburization at a series of temperatures with 0% Pt (a) and 0.01% Pt (b) in the raw powders

形或者椭球形, 颗粒间间隙明显, 分散性好, WC 粉的平均粒径为 89.5 nm。从图 3b 可见, 未添加 Pt 的 WC 粉末的分散性差, 烧结合并现象明显, 颗粒形貌多为椭球状、珊瑚状, 平均粒径为 236 nm。

虽然在无氢碳化过程中无水蒸气导致 W 粉颗粒通过“挥发-沉积”机制发生快速长大和异常长大, 但是过高碳化温度仍旧会促使 W 粉颗粒合并长大, WC 粉颗粒也发生烧结合并, 导致颗粒粗大, 颗粒形貌不均匀。添加 0.01%Pt 大大降低了碳化温度, 从而得到粒径均匀的纳米 WC 粉。

2.2 无粘结相硬质合金的物相分析

采用 1050 °C 无氢碳化制备的 WC 粉, 平均粒径约为 89.5 nm。在 40 MPa 压力下, 烧结温度为 1400~1800 °C 保温 60 min。图 4 为 40 MPa 压力下不同温度下保温 60 min 烧结后试样的 XRD 图谱。由图 2b 可见, 未经过烧结的粉末的 XRD 图谱中只出现了 WC 的衍射峰, 衍射峰细晶宽化明显。从图 4 中可见, 在 1400~1700 °C 烧结样品的衍射峰宽度减小, 强度

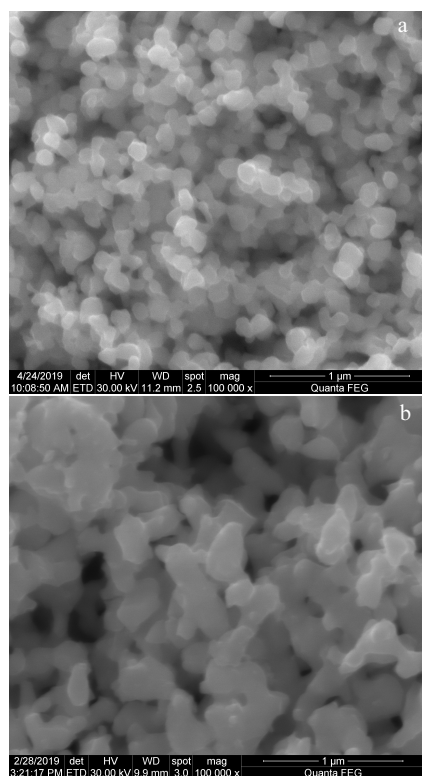


图 3 不同铂含量的原始粉末在不同温度下碳化 2 h 得到的碳化钨粉末的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the reaction products of carburization for 2 h at different temperatures with different platinum contents in the raw powders: (a) 0.01%, 1050 °C and (b) 0%, 1200 °C

增大; 说明高温烧结使得碳化钨粉末晶粒长大, 晶格发育更完整。在 1800 °C 烧结的无粘结相硬质合金的 XRD 图谱出现了 WC 和 W_2C 相。可能的原因有 2 个: (1) 烧结温度过高, 导致 WC 溶解脱碳: $2WC \rightarrow W_2C + C$; (2) 纳米碳化钨粉末表面易吸附氧气, 在高温下碳与少量氧反应生成二氧化碳: $2WC + O_2 \rightarrow W_2C + CO_2$, 从而导致出现缺碳相 W_2C ^[13-15]。

2.3 无粘结相硬质合金的微观结构分析

图 5 为不同温度下热压烧结的无粘结相硬质合金的断裂面的 SEM 照片。从图 5a 中可以看出无粘结相纳米硬质合金颗粒保持在 WC 粉的初始粒度和形貌, 且颗粒粒径均匀, 无异常晶粒长大。此外, 从图中还能观察到晶粒间孔隙明显, 具有多孔结构特征, 晶粒间结合大部分是机械连接。图 5b、5c 与 5a 的形貌特征相似, 但是晶粒有些许长大, 有部分颗粒之间形成晶界, 仍有许多孔隙存在于晶粒之间。图 5d 和 5e 烧结温度分别为 1700、1800 °C。WC 颗粒的形状由圆形变为多边形, 碳化钨晶粒的多边形形状是由晶粒长大引起的^[14]。晶粒间结合为冶金结合, 结合强度大, 孔隙显著减少, 烧结体致密化程度高。在图 5e 和 5f 中, 出现了异常长大晶粒, 晶粒由等轴晶转变为板状晶, 形成长条状的粗大颗粒。

碳化钨熔点高达 2870 °C, 在烧结温度较低 (1400~1600 °C) 且无金属粘结相时, 烧结过程中无液相产生, 为固相烧结, 烧结活化能高, 导致致密化程度低。随烧结温度的升高, 粉末颗粒表面接触形成烧结颈并且体积扩散充分进行, 烧结体内的大量闭孔逐渐缩小, 孔隙数量减少, 密度增加。但是烧结温度过高 (1800 °C), 使得部分晶粒具有较大的界面能, 一旦失去约束条件就会发生异常晶粒长大。并且烧结温度过高会导致 WC 脱碳生成 W_2C 而产生孔隙, 使得合金的整体性能下降。

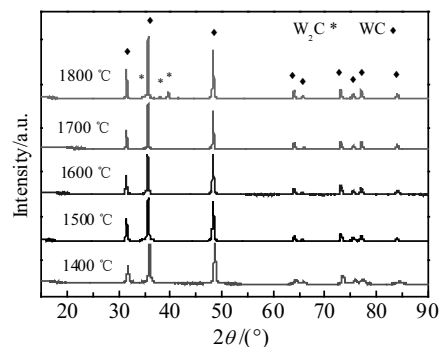


图 4 不同烧结温度制备的无粘结相硬质合金的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of binderless tungsten carbide sintered at different temperatures and isothermally held 60 min

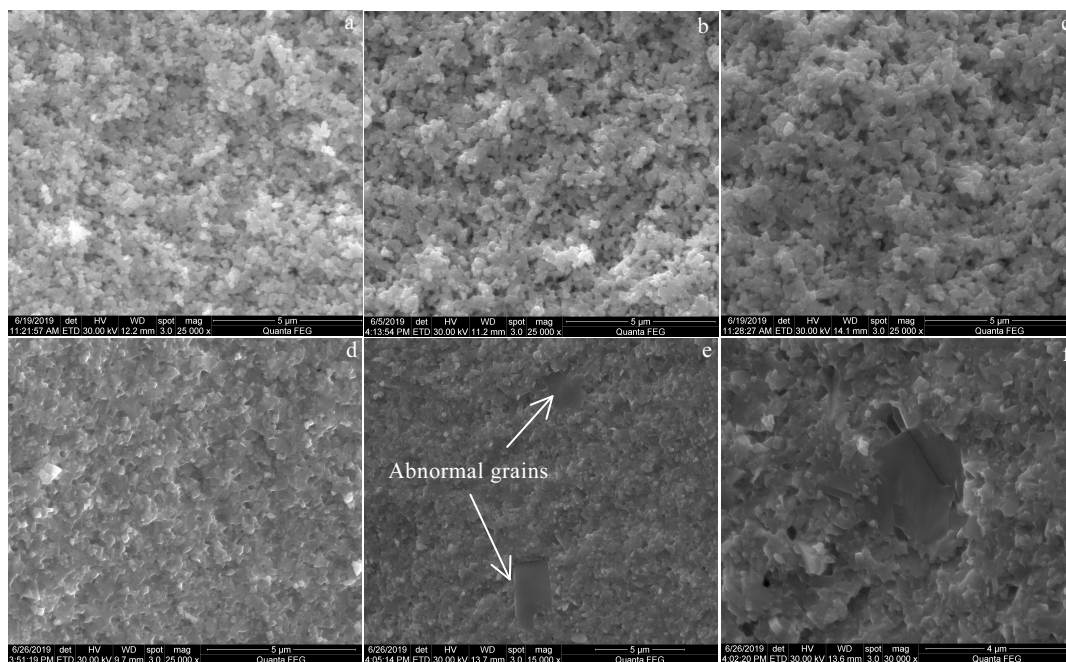


图 5 不同烧结温度的无粘结相硬质合金的断裂面 SEM 形貌

Fig.5 Fracture surface SEM images of binderless tungsten carbide sintered at different temperatures: (a) 1400 °C, (b) 1500 °C, (c) 1600 °C, (d) 1700 °C, and (e, f) 1800 °C

图 6 是采用不同铂含量的碳化钨粉末(粉末形貌见图 3a 和 3b)在 1700 °C/40 MPa,保温 60 min 制备的无粘结相硬质合金的断裂面的 SEM 形貌。由 6a 可见,由添加 0.01% Pt 的 WC 粉烧结的无粘结相硬质合金,合金晶粒均匀细小,根据截线法测量平均粒径为 263.6 nm,孔隙少,相对致密度达到 98.8%。图 6b 为未添加 Pt 的 WC 烧结的无粘结相硬质合金,晶粒大小不均匀,粒径分布在 200~2000 nm 范围内,孔隙多,相对密度仅有 89.1%。纳米粉末在烧结时,粉末粒度越小、球形度越高,表面接触面积越大,越能够促进烧结反应的进行;并且添加了 0.01% Pt 的 WC 粉末中的少量 Pt 在烧结过程中成为 WC 原子扩散的快速通道,降低烧结活化能,提高碳化钨的自扩散能力。由此可见,粉末的形貌和粒度对于烧结性能及无粘结相硬质合金微观结构有很大影响。

图 7 为 1700 °C 热压烧结的无粘结相硬质合金的 TEM 照片以及 EDS 能谱。如图 7a、7b 所示,WC 粉经过热压烧结,晶粒细小均匀,颗粒形状由原来的球状变为多边形,大部分晶粒为等轴晶粒。由图 7c 可以观测到晶界和相邻的 2 个晶粒,晶界非常干净,没有观测到杂质相,2 个晶粒为冶金结合,结合力强。图 7d 和 7e 分别是图 7b 中晶界处与晶粒的 EDS 能谱,从图谱中未发现 Pt 元素以及其他杂质元素,因为 Pt 的添加量太低,EDS 难以检测到。

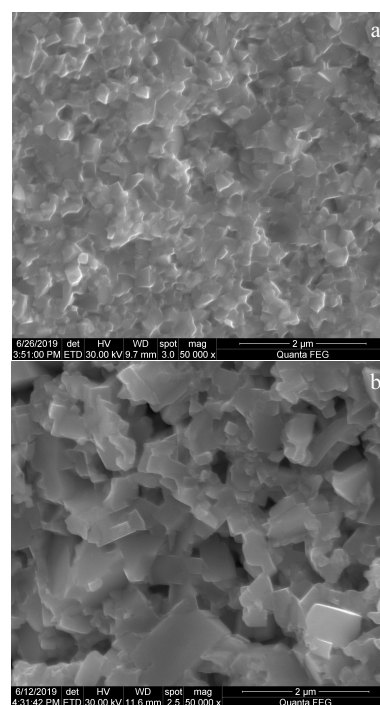


图 6 1700 °C 不同铂含量 WC 烧结的无粘结相硬质合金的断裂面 SEM 形貌

Fig.6 SEM images on the fractured surfaces of binderless tungsten carbide sintered at 1700 °C with 0.01% Pt (a) and 0% Pt (b)

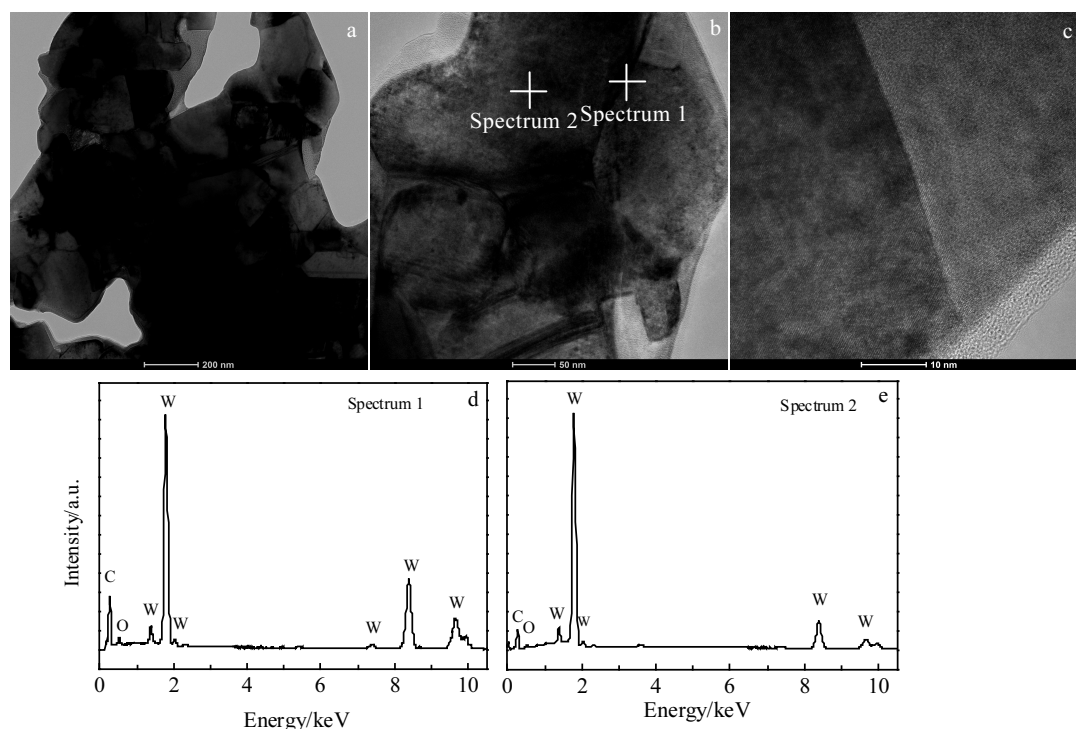


图 7 1700 °C 热压烧结无粘结相硬质合金的 TEM 照片和 EDS 能谱

Fig.7 TEM images (a~c) and EDS spectra corresponding to the spots marked in Fig.7b (d, e) of the binderless tungsten carbide sintered at 40 MPa and 1700 °C and isothermally held for 20 min: (a, b) low magnification images; (c) HRTEM image of grain boundary

2.4 无粘结相硬质合金的力学性能分析

图 8 为无粘结相硬质合金的维氏硬度和断裂韧性随热压烧结温度的变化曲线。由图 8 可见, 无粘结相硬质合金的维氏硬度随着烧结温度的升高而增加。断裂韧性随着烧结温度的升高, 先升高后下降。由图 5 可见, 当烧结温度在 1400~1700 °C 时, 由于合金的致密化程度逐渐提高, 孔隙度逐渐下降, 且孔隙形状逐渐球形化。因为孔隙能引起强烈的应力集中, 孔隙的球形化可以减少应力集中, 所以硬度与断裂韧性随着烧结温度的升高而增加。当烧结温度达到 1800 °C 时, 无粘结相硬质合金试样的维氏硬度最高达到了 29 570 MPa, 但是断裂韧性只有 6.0 MPa·mm^{1/2}。由图 4 可知, 当烧结温度为 1800 °C 时, 合金的物相为少量 W₂C 与 WC 组成, W₂C 是一种六方结构的硬脆性相。微量的 W₂C 提高了无粘结相硬质合金的硬度, 但是大大的增加了硬质合金的脆性, 导致断裂韧性急剧下降。由图 5 可见, 当烧结温度为 1400~1600 °C 时, 粉末颗粒之间为机械连接, 未形成稳定的晶界, 难以抵抗维氏硬度计中金刚石的压入带来的形变以及阻碍压痕引起的裂纹扩展, 所以断裂韧性和硬度都很低。当断裂韧性在烧结温度为 1700 °C 时达到最高值 7.1 MPa·mm^{1/2}, 维氏硬度为 28 870 MPa。

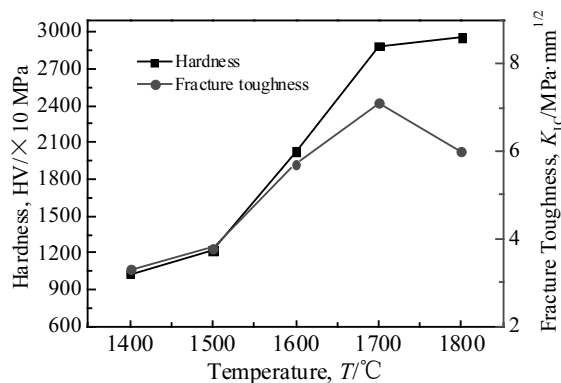


图 8 无粘结相硬质合金的维氏硬度和断裂韧性随热压烧结温度的变化曲线

Fig.8 Vickers hardness and fracture toughness of sample sintered at different temperatures and isothermally held for 60 min

图 9 是 1400~1800 °C 烧结样品的相对致密度与平均晶粒大小。平均晶粒大小是采用截线法根据 SEM 断裂面形貌图测量得出的平均值。随着温度的升高, 平均晶粒大小与相对致密度都有所增大。由图 9 可见, 烧结温度对无粘结相硬质合金的致密化程度有显著的

影响。在热压初期, 颗粒发生相对滑动和重排, 当热压温度达到保温阶段时, 烧结样品的致密化主要依靠体积扩散, 造成闭孔收缩。WC 的扩散对温度非常敏感^[16], 所以烧结后期的温度对烧结样品的致密度有很大影响, 在 1700 °C 烧结时, 相对致密度达到 98.8%。随着温度升高, WC 晶界扩散能力增加, 在 1800 °C 时部分晶粒异常长大, 造成平均晶粒尺寸增大, 与图 5e 和 5f 相符合。

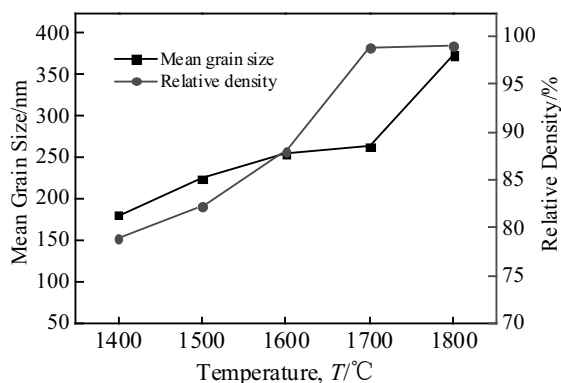


图 9 无粘结相硬质合金的平均晶粒尺寸和相对致密度随热压烧结温度的变化曲线

Fig.9 Mean grain size and relative density of sample sintered at different temperatures and isothermally held for 60 min

3 结 论

1) 采用无氢碳化法, 添加氯铂酸 (铂含量 0.01%) 在 1050 °C 碳化后, 得到平均粒径 89.5 nm 的球形 WC 粉。铂催化剂能有效的降低碳化温度, 加速碳化过程, 导致 WC 粉末不容易烧结合并长大。

2) 通过研究烧结温度对无粘结相硬质合金的显微组织和性能的影响发现, 随着烧结温度的升高, 烧结体的致密度增加, 平均晶粒尺寸增大, 试样的硬度和断裂韧性也会随致密度的上升而提高。但是, 当烧结温度过高, 会使无粘结相硬质合金的晶粒发生异常长大, 并出现脆性相 W_2C , 致密度降低, 导致合金的断裂韧性下降。

3) 实验条件下无粘结相硬质合金热压烧结的最佳工艺为: 烧结温度 1700 °C, 保温时间 60 min, 压力 40 MPa。所制备的无粘结相硬质合金致密度高, 晶粒

细小, 显微组织均匀; 致密度达到 98.8 %, 平均晶粒尺寸为 263.6 nm, 属于超细晶无粘结相硬质合金, 维氏硬度达到 28 870 MPa, 断裂韧性为 7.1 MPa·mm^{1/2}。

参考文献 References

- [1] Zhang Daquan(张大全), Nie Hongbo(聂洪波), Li Wenqiang (李文强) *et al. China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2018, 33(5): 64
- [2] Engqvist H, Axén N, Hogmark S. *Wear*[J], 1999, 232(2): 157
- [3] Engqvist H, Axén N, Hogmark S *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2000, 83(10): 2491
- [4] Cha S I, Hong S H. *Materials Science & Engineering A*[J], 2003, 356(1-2): 381
- [5] Schubert W D, Lassner E. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1991, 10(4): 171
- [6] Wang Gang(王 岗). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009
- [7] Jin Yongzhong, Li Xinyue, Liu Dongliang *et al. Powder Technology*[J], 2012, 217(2): 482
- [8] Swift G A, Koc R. *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36(4): 803
- [9] Shetty D K, Wright I G, Mincer P N *et al. Journal of Materials Science*[J], 1985, 20(5): 1873
- [10] Müller C, Iverson C N, Lachicotte R J *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2001, 123(39): 9718
- [11] Gunay A, Jones W D. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(28): 8729
- [12] Rybtchinski B, Milstein D. *Angewandte Chemie*[J], 1999, 38(7): 870
- [13] Fox R T, Nilsson R. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 76: 82
- [14] Fang Z Z, Xu W, Ryu T *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2009, 27(2): 288
- [15] Kamil Kornaus, Marian Rączka, Agnieszka Gubernat *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37(15): 4567
- [16] Ren Xiaoyong, Peng Zhijian, Wang Chengbiao *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2015, 48: 398

Preparation and Sintering Properties of Nano WC Powder by Pt Catalyzed Hydrogen-Free Carbonization

Chen Weicong, Tang Jiancheng, Ye Nan, Shi Xingwang, Zhou Weiwei

(Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: In order to solve the problem of slow reaction rate and particle growth in hydrogen-free carbonization, a small amount of Pt (0.01 wt%) was added as catalyst in the carbonization process to improve the reaction rate and then nano WC powder was prepared. The binderless tungsten carbide was produced by hot press sintering (HPS) at 1400~1800 °C with an applied pressure of 40 MPa. The effects of Pt addition on the sintering performance and microstructure of WC powder, and the effects of Pt addition and the sintering temperature on the densification, microstructure and mechanical properties of the sintered sample were investigated. The results show that a small amount of Pt (0.01 wt%) can significantly reduce the temperature of hydrogen-free carbonization, and the prepared WC powder is fine and uniform in particle size. As the sintering temperature increases, the density of binderless tungsten carbide increases, the grain size increases, and the hardness and fracture toughness increase. However, a too high sintering temperature results in abnormal growth of grains and W_2C phase, which leads to a serious decline in the fracture toughness of binderless tungsten carbide. When the sintering temperature is 1700 °C, the hardness and fracture toughness reach the maximum values of 28 870 MPa and $7.1 \text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$, respectively.

Key words: hydrogen-free carbonization; tungsten carbide nanopowders; binderless tungsten carbide; hot pressing sintering

Corresponding author: Tang Jiancheng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China, Tel: 0086-791-83969559, E-mail: tangjiancheng@ncu.edu.cn