

原位冶金反应氧化钨制备碳化钨^{*}

杨海欧, 张 强, 赵卫强, 陈 静

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 在密闭和开放两种环境下, 采用原位合成法在采掘机截齿齿体(20CrMnTi)的齿顶孔内制备钨基硬质合金, 研究了原位反应的热力学原理、产物的微观组织、成分、相组成及其形成机理。结果表明: 在非平衡快速凝固条件下, 凝固组织内应力较大, 内部有裂纹出现。在相对密闭的环境下反应, 生成的产物是 W、W₂C、Al₂O₃。W 或 W₂C 与 Al₂O₃ 的界面清晰, 产物多孔且硬度高。采用电弧为外加热源, 开口情况下 WO₃ 大量汽化, 导致钨元素大量损失, 产物中钨元素的含量很低, 几乎没有生成 W₂C 和 WC。最后, 文中列举了解决这些问题的几种改进措施。

关键词: 硬质合金; 原位合成; 反应热力学; 反应动力学

中图分类号: TG135.5

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)01-0039-06

In-situ Metallurgical Reaction Preparation of Tungsten Carbide from Tungsten Oxide

YANG Hai-ou, ZHANG Qiang, ZHAO Wei-qiang, CHEN Jing

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: In this paper, the W-based hard alloy tool bit was produced by in-situ metallurgy reaction at open and closed environment respectively in the tip hole of coal mining machine cutting pick (20CrMnTi). In the experimental, the thermodynamic principle of the in-situ reaction and the microstructure of the products were analysed, and the formation mechanism of microstructure, composition, and phase composition of the products were also analysed. The results show that in the non-equilibrium solidification progress during in-situ reaction, the solidification stress is large and then lead to some internal cracks. In response to the relatively closed environment, the products are W, W₂C and Al₂O₃. The interface of them is very clear, the products is porous and very hard. As heated by the arc, a large number of vaporization of WO₃ in the open system, leading to a significant loss of tungsten, tungsten content in the products is very low and only a little W₂C and WC is found. Finally, the paper gives some solutions to these problems.

Key words: cemented carbide; in-situ reaction; thermodynamics; reaction kinetics

0 引 言

WC 合金俗称硬质合金, 是由难熔金属化合物和粘结金属用粉末冶金的方法制成的一种高硬度、高强度、高耐磨性的陶瓷材料, 广泛应用于机械加工、矿山开采、石油钻探等领域^[1]。传统的硬质合金生产流程: 仲钨酸铵 (APT) → WO₃ → W → WC → 配料 → 烧结成块体^[2], 工艺过程繁多,

各个工序都有使原料脏化的可能, 且多次反复高温过程使最终产品的晶粒度不易控制, 其中 WO₃ 的还原与碳化过程、配料球磨过程和烧结过程都需要消耗大量的能量, 这不但使硬质合金的生产周期变长、产品质量不易控制, 还使得生产成本变得很高。

目前世界各国都在大力研发各种粉末制备方法和烧结技术以开发高性能的硬质合金材料。

收稿日期: 2011-06-08; **修回日期:** 2011-12-02; **基金项目:** * 凝固技术国家重点实验室自主研究课题(39-QZ-2009)

作者简介: 杨海欧(1976—), 男(汉), 河南开封人, 博士后; **研究方向:** 激光加工, 激光立体成形

网络出版日期: 2012-02-13 22:22; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120213.2222.002.html>

引文格式: 杨海欧, 张强, 赵卫强, 等. 原位冶金反应氧化钨制备碳化钨 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(1): 39-44.

目前已经研究出很多种先进的烧结方法^[1],如自蔓延高温烧结法、微波烧结法和放电等离子烧结法,但这些烧结方法目前只停留在试验室中,工业运用较少,且不能缩短工艺流程和降低生产成本。而采用原位合成法生产硬质合金,是一种低能耗、低成本、超短流程的生产工艺。开展利用电弧高温原位冶金合成钨基化合物的研究,有利于实现碳化钨类金属陶瓷经过熔凝过程结晶长大原位成型为高强高韧刀具的设想,开创一种优质、高效、短流程、低消耗的硬质合金刀具制备新途径,具有十分重要的应用价值。对硬质合金行业乃至对铁合金行业的发展都有重要意义。

1 试验

试验采用的主要原料有工业用 WO_3 、石墨、铝条、铜条,试验中的粉末配比如表 1 所示。

表 1 试样的组成成分(质量分数/%)
Table 1 The chemical compositions of the powder ($\omega/\%$)

Sample	WO_3	C	Al	Cu
1	63	21	16	0
2	63	21	14	2

1 号样品是在电弧作用下,使处于密闭环境里的混合粉末发生反应。在反应过程中,还原与碳化过程同时进行。为了使试验更接近工业运用,特研制 2 号样品反应装置。原位冶金装置示意图如图 1 所示。在开口状态下,无外加压力,管材内的混合物在电弧加热作用下熔化,发生还

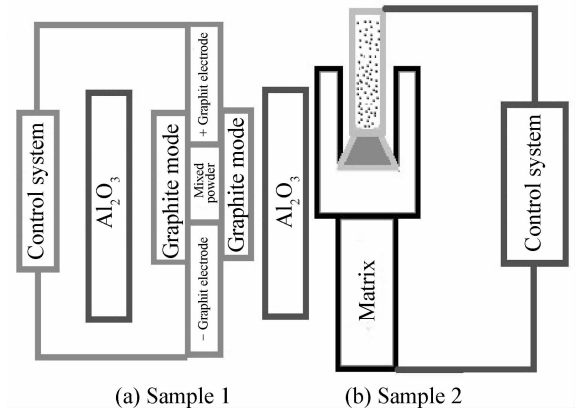


图 1 原位冶金装置图
Fig. 1 In-situ metallurgy device (a) used for sample 1 and (b) used for sample 2

原和碳化反应,在盲孔内凝固,与基体呈冶金结合。试验参数:电弧电压 25 V,电流 500 A。2 号试样的基体材料是 20CrMnTi。

采用 TK-C1380 的光学金相显微镜分析产物的组成晶相、KYKY-2800 型扫描电子显微镜观察其表面形貌、OXFORD SWIFT ED 能谱仪确定元素种类和含量、日本 RUGAKU D/MAX2500 型 X 射线衍射仪进行了产物的物相分析、日本 FM-700 型全自动显微硬度计测量剖面硬度分布,施加载荷 100 g,加载时间 10 s。

2 结果与讨论

2.1 试样物相组成

1 号样品采用的是 WO_3 -Al-C 体系的粉末,在电弧的作用下,引发铝热反应,铝热反应一方面还原出钨,另一方面放出的热增大了石墨的活性使得石墨与 WO_3 可以发生还原和碳化反应,反应中主要的还原反应依然是石墨与 WO_3 的反应,产物中生成了 W 和 W_2C (见图 2)。

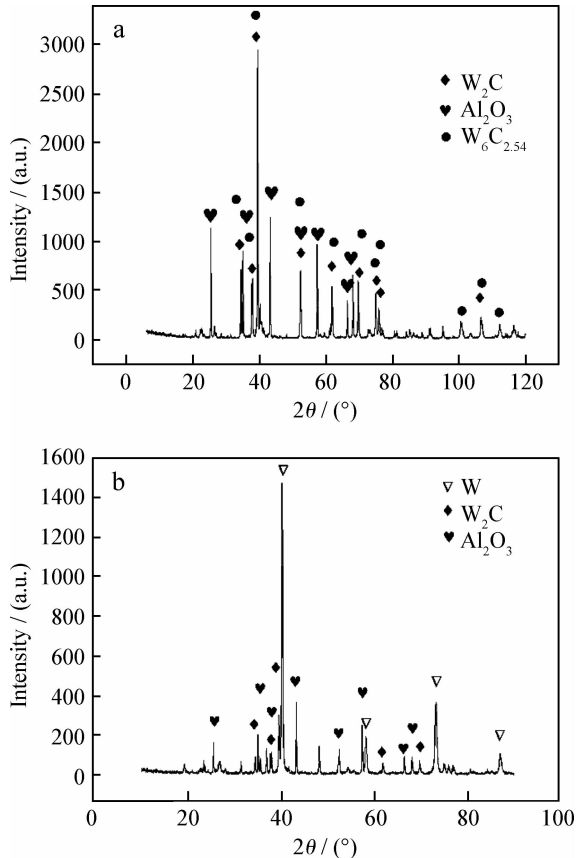


图 2 1 号样的 XRD 图(a)表面(b)内部
Fig. 2 X-ray diffraction result of sample 1 (a) surface (b) internal

2 号样采用的是 $\text{WO}_3\text{-C-Al-Cu}$ 的成分组成,在开放环境中进行原位冶金反应,图 3 是 2 号样品的 XRD 物相分析,结果表明它的主要物相是 Fe,在结合区还有部分 FeAl 相。

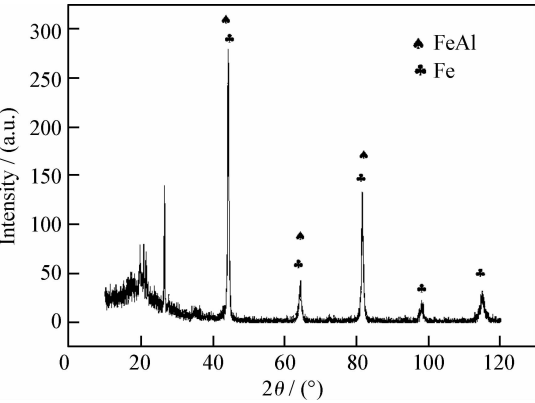


图 3 2 号样的 XRD 图
Fig. 3 X-ray diffraction of sample 2

2.2 试样微观结构分析与硬度分析

图 4(a)为 1 号试样的微观组织照片,从中可见 W_2C 与 Al_2O_3 的浸润性不是很好,界面很清晰。1 号试样由于在密闭环境中制备,试验中产生的大量气体未能及时排出,造成试样上气孔较多。为避免气孔对显微硬度的影响,只对无气孔区域的物相进行显微硬度测试,结果如图 4(b)所示, W_2C 的硬度为 $2\,041.33\text{ HV}_{0.1}$, Al_2O_3 的硬度是 $2\,819.59\text{ HV}_{0.1}$,灰黑色过渡区域(两者结合区)的硬度是 $2\,264.28\text{ HV}_{0.1}$,说明在该工艺条件下生成的 W_2C 与 Al_2O_3 硬度比较高,能满足实际工程需求。

图 5 是 2 号样的扫描电镜照片及相应的能谱图。从 EDS 图中可以看到白亮点的含钨量较高,而面扫描时含钨量却较低,说明钨的分布不均匀。图中显示白亮点的主要成分是钨和铁的碳化物和

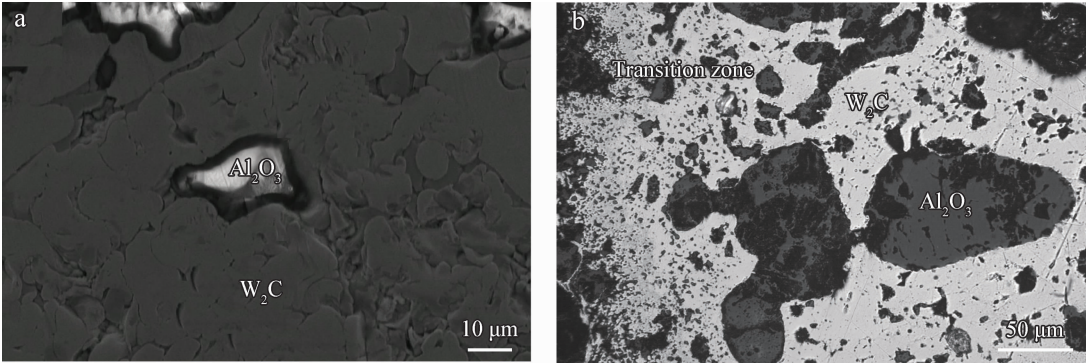


图 4 1 号样的组织形貌及硬度测试图
Fig. 4 Micrograph of SEM and hardness testing for sample 1

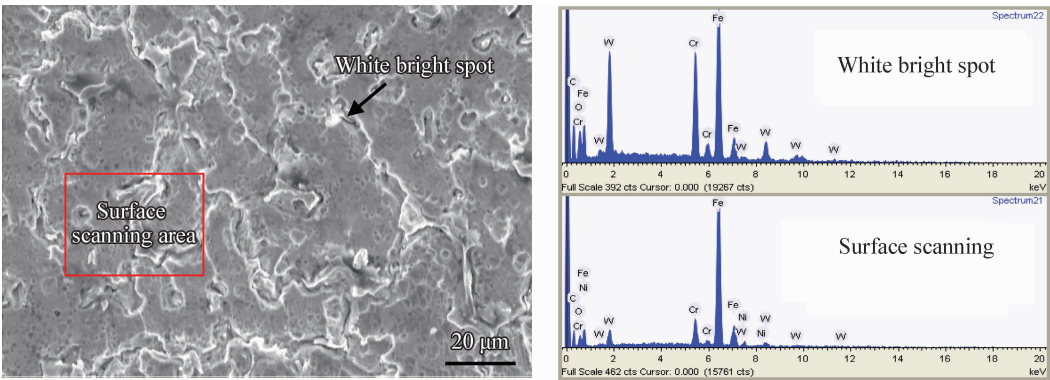


图 5 2 号样的 SEM 图和相应的 EDS 图
Fig. 5 SEM micrograph of sample 2 and the corresponding EDS result

氧化物。从面扫描的结果看,主要成分是铁的碳化物和氧化物。与物相分析(图 3)结果吻合。

图 6(a)为 2 号试样的微观组织照片,从图中可以看到试样由基体到原位合成层的过渡平稳,

达到了致密的冶金结合,基体组织由于过热导致晶界粗化,组织是针片状的马氏体组织,而新形成的组织晶界已弱化,不易分辨;原位冶金组织是穗状的枝晶组织,它的主要物相是 Fe,在结合区还有部分的 FeAl 相,这使得硬度在该区域偏低(见图 6(b))。

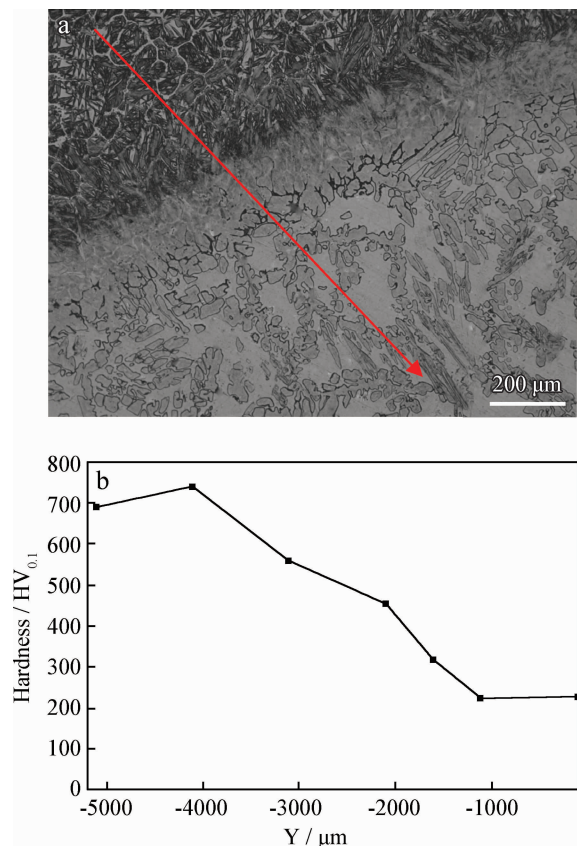


图 6 2 号样的组织形貌与显微硬度分布

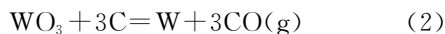
Fig. 6 Micrograph of SEM and hardness testing for sample 2

2.3 结果分析

试验设计是通过 WO_3 、C、Al、及 Cu 的原位反应,理论上生成 Al_2O_3 和 W 的碳化物(主要是 WC 和 W_2C)。但结果分析发现,试验结果和理论结果有偏离。产物中 W 的碳化物很少,在 2 号试验中甚至连 W 的含量都大为降低。

2.3.1 1 号样试验结果分析

WO_3 的还原过程是一个受扩散控制的过程,反应在热力学上可行。Al 与 WO_3 发生铝热反应,产生 Al_2O_3 与 W,并放出大量热,激活混合粉末中的石墨,使碳与 WO_3 发生还原反应。三氧化钨与碳的固-固反应要依次经过生成中间低价氧化物 $\text{WO}_{2.9}$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、 WO_2 ,最后得到 W。如下式:



但试验的温度对结果的影响很大,刘文彬^[3]研究表明:当温度高于 1 015K 时,四种氧化钨还原反应的自由能 $\Delta G < 0$,所以均能被碳还原。且四种氧化钨与碳发生还原反应的温度依次为 $\text{WO}_{2.9} < \text{WO}_3 < \text{WO}_{2.72} < \text{WO}_2$ 。

钨的碳化过程也是一个受扩散控制的过程,钨的碳化物有两种,分别是 W_2C 和 WC,它们对温度较为敏感,高温下 W_2C 比 WC 稳定,整个过程中冷却速度快,不利于 W_2C 向 WC 的转变,所以导致产物中 WC 含量很低。产物中它们的 ΔG -T 曲线见图 7。由图可知,三个反应在 1 500 K 以下 $\Delta G < 0$,说明反应都能自发进行,其中反应式(2)生成 WC 的 ΔG 最低,因而在碳足够的条件下,反应产物为 WC。随着温度的升高,生成 W_2C 的 ΔG 曲线下降而生成 WC 的 ΔG 曲线上升,因此在高温下 W_2C 更稳定。从生成 WC 的 ΔG -T 曲线上可看出,在高温下反应式(3)的 $\Delta G > 0$,即高温下反应式将不能进行, W_2C 不能转化为 WC。相反,反应会向反方向进行,促进 W_2C 的形成,因此物相分析中含有大量 W_2C 存在,而 WC 含量很低。

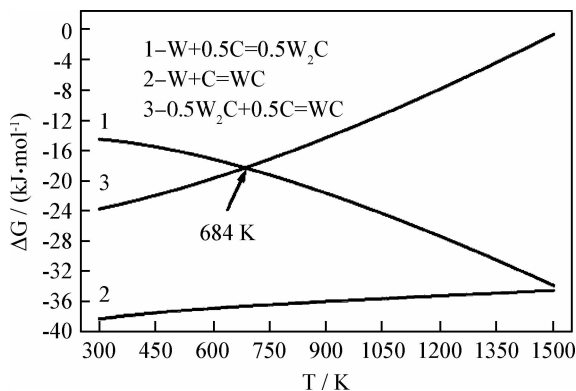


图 7 钨碳化的 ΔG -T 曲线^[5]

Fig. 7 Thermodynamics of tungsten and carbon curves

在较高的温度下 W_2C 的形核速率要高于 WC 的形核速率,由于外加电弧的连续作用,使得熔池周边凝固区域处于高温阶段,利于 W_2C 的形核与长大。Yuji Hatano^[4]与 H. Romanusa^[5]在研究碳与钨反应生成 WC 的过程中发现,在 1 173 K 时尽管 WC 形成的热力学条件很好,但 W_2C 的形核速率与长大速率显著高于 WC,产

物中会有大量的 W_2C 形成,甚至发现只有 W_2C 形成而没有 WC 相的出现。在经电弧处理时,熔池内温度很高,而高温下 W_2C 更稳定,在随后的冷却过程中大量的 W_2C 沉淀物可以在表层熔池附近形核,在温度低于 1 573 K 时高的冷却速率创造了 W_2C 存在的条件,使得 W_2C 较 WC 更易于形核和长大^[6]。

因反应在非平衡条件下进行, WO_3 的还原和 W 的碳化都是受扩散控制的过程,因而反应受温度和时间影响。在非平衡条件下,冷却速度快,反应不能充分进行,只进行了还原和部分碳化过程,还没来得及进一步碳化,温度就由于热量的剧烈散失而下降,所以图 2(b)中会有较多的 W 出现。

2.3.2 2 号样试验结果分析

由于 WO_3 特殊的物理化学性质,其在 600 ℃ 左右就会大量的汽化,导致试验中有气孔产生,并伴有 W 元素大量损失。图 5 的能谱图中显示含有很高的 Cr,考虑到抛光剂使用的是 Cr_2O_3 ,白亮点处含有的 Cr 应该是来自抛光剂,可能是由于该点很硬,使从抛光布上刮下来的抛光剂藏在白亮点周围的孔隙中,清洗时未洗净所致。面扫描的成分中钨的含量并不高,这说明反应式(1)(2)(3)进行的程度很低。

不仅如此,因为原料的主要成分是 WO_3 ,而样品中钨的含量很低,说明在反应过程中 WO_3 损失很大,这与 WO_3 的物理化学性质密切相关。因为 WO_3 的汽化温度很低,为 600 ℃,而 WO_3 与 Al 的反应会在瞬间放出大量的热,且体系一直有外加热源,必然导致体系的温度急剧升高, WO_3 大量汽化,并从开口处溢出,使得原料大量损失,从而使产物中钨含量大幅下降,与 2 号样的物相分析结果吻合。

另外 2 号样中加入的 Cu 在物相分析时没有检测到,分析原因有以下两方面:一方面加入 Cu 的量很少,主要是为细化晶粒并消除原位冶金反应时形成的热应力和组织应力促使碳化物析出和球化,提高硬度、屈服强度和抗拉强度^[7],而试验时还有部分 Cu 未熔化,所以合成的硬质合金中 Cu 含量就更低了;另一方面反应在非平衡条件下凝固结晶,由此造成成分的分布不均匀。

2 号试样的显微硬度测试结果如图 6(b)所示,试验的硬度偏离理论是因为反应在一个开口

装置中,在电弧的作用下,石墨被大量的烧蚀,还原 WO_3 时产生的 CO 气体溢出带走了部分碳,使得体系的碳含量大为下降,碳的消失使 WO_3 很难被还原,从而也导致了 2 号试样的含钨量很低。基体组织由于冷速很快形成淬火马氏体,硬度为 700 HV_{0.1} 左右符合实际。在电弧的作用下,熔体中的碳大量的烧蚀,越接近熔池的中心,烧蚀作用越明显,从而熔体中的碳含量越低,因此硬度也越低。这与 2 号样的物相分析的结果是一致的。

2.4 改进措施

为解决物相和硬度偏离的问题,拟采取以下措施:

(1)调控电弧的电流,控制热输入。可以使用间歇式脉冲电弧,使热输入减小,一方面减少 WO_3 的挥发,另一方面减少对碳的烧蚀作用,可以促进 WC 的生成。

(2)采用微合金化,将 WO_3 与石墨在一起进行球磨,使 WO_3 的表层形成 W 或 W 的碳化钨,该层可以抵抗高温,在短时间内不会使内部的 WO_3 汽化,从而可以解决钨的大量流失问题。

(3)增加保温的工序,可采用感应加热的方式,定点加热合金刀头部分,促进粘结相的扩散、使组织均匀化,合适选择保温时间可以控制晶粒长大并且促进合金致密化。

3 结 论

试验研究了用原位合成法制备钨基硬质合金,分析了 WO_3 与 C 反应的热力学原理、产物的微观组织和微观组织形成机理、成分、相组成等。

(1)在相对密闭的环境下反应,生成的产物是 W、 W_2C 、 Al_2O_3 ,W、 W_2C 与 Al_2O_3 的界面很清晰,产物多孔,且硬度很大;在开放环境中,由于 WO_3 的汽化,产物中钨元素的含量很低。 W_2C 和 WC 几乎没有生成,产物主要为含铁相,硬度不高。

(2)W 的碳化以及 WO_3 的还原是一个受扩散控制的过程,试验的温度对生成物影响很大;在外加电弧的作用下,有利于 W_2C 的形核与长大。

(3)可以通过控制电弧热量输入、微合金化、增加保温工序等解决物相偏离的问题。

参考文献

[1] 张建兵, 李小强, 龙雁, 等. 高性能 WC 的研究进展 [J]. 材料导报, 2005, 19(10): 68-72.

[2] 张国珍, 王澈, 刘燕琴, 等. 氧化钨直接碳化 SPS 原位合成致密 WC 块体材料 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 486-488.

[3] Wenbin Liu, Xiaoyan Song, Jiuxing Zhang, et al. Thermo-dynamic analysis for in situ synthesis of WC-Co composite powder from metal oxides [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008 (109): 235-240.

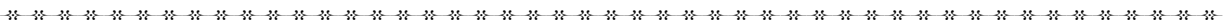
[4] Yuji Hatano, Miyuki Takamori, Kenji Matsud, et al. Solid state reaction between tungsten and amorphous carbon [J]. Journal of Nuclear Materials, 2002 (307/308/309/310/311): 1339-1343.

[5] Romanusa H, Cimalla V, Schaefer J A. Preparation of single phase tungsten carbide by annealing of sputtered tungsten-carbon layers [J]. Thin Solid Films, 2000 (359): 146-149.

[6] Uglov V V, Anishchik V M, et al. Modification of WC hard alloy by compressive plasma flow [J]. Surface & Coatings Technology, 2005 (200): 245-249.

[7] 刘芳, 刘常升, 陈岁元, 等. 铜合金表面激光原位自生 W₂C 增强镍基涂层 [J]. 材料研究学报, 2007, 21(5): 496-500.

作者地址: 陕西西安友谊西路 127 号 543 信箱 710072
Tel: (029) 8846 0520
E-mail: yanghaiou@nwpu.edu.cn



• 本刊理事长单位介绍 •

国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心

国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心于 2007 年 11 月 16 日经科技部批准依托兰州交通大学和兰州大成科技股份有限公司组建,是我国镀膜行业第一个也是唯一一个国家工程中心。

中心坚持“自主创造核心技术,引领行业技术进步”的创新理念,提出了“绿色镀膜”、“绿色镀膜新材料”、“绿色镀膜新能源(聚光太阳能)”等新技术理念,以绿色镀膜技术、绿色镀膜新材料、绿色镀膜新能源的自主创新为主要研究方向,以绿色镀膜关键技术创新为核心,不断拓展绿色镀膜工艺技术应用新领域,集中攻关绿色制造、清洁生产关键共性基础技术和系统集成问题,形成一批具有自主知识产权的绿色镀膜工艺技术和成套装备,实现了“出一流人才、创一流技术、造一流装备”的创新目标,形成了“以关键技术创新支撑工程技术研发,以工程技术研发促进成果产业化,以成果产业化收益再支持关键技术创新”的独具特色的技术创新体系。

中心研发了 8 类 20 种型号的产品并全部实现了产业化推广;获得 1 项国家科技进步二等奖、4 项甘肃省科技进步一等奖,其它省部级科技进步一等奖 1 项、二等奖 5 项;申请专利 40 件,其中发明专利 23 件;获得授权专利 29 件,其中发明专利 15 件;获得 11 项软件著作权;获得 5 项国家重点新产品和 14 项软件产品;制定并实施了 8 项国内首部企业技术标准。

中心聚集了一批优秀创新人才,形成了一支专业结构、年龄结构、学历结构合理,多学科交叉,具有可持续创新能力的创新团队,被信息产业部评为“全国信息产业科技创新先进集体”,2009 年被中央四部委联合授予“全国专业技术人才先进集体”荣誉称号。

中心已成为技术先进、特色鲜明的绿色镀膜技术研究开发和技术创新基地、工程技术咨询与信息中心、绿色镀膜装备产业化示范基地、绿色镀膜技术检验与测试基地。

2008 年 7 月,国家工程中心出任《中国表面工程》期刊理事长单位,中心主任范多旺教授荣任该期刊理事会理事长。