

文章编号: 1004 - 0609(2005)06 - 0929 - 06

机械与热综合活化法制备超细 WC-Co 粉末^①

刘紫兰, 李 强, 张钦钊, 黄向东
(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002)

摘 要: 研究了 WO_3 、 Co_3O_4 和石墨混合粉未经高能球磨活化后再分步进行还原和碳化反应制备超细 WC-Co 粉末的过程。结果表明: 球磨 30 h 后, 粉末粒径达到 70~100 nm。450~700 °C 温度范围内球磨粉在流动 H_2 和 Ar 混合气体中经 2 h 还原时, 随着还原温度的升高, WO_3 还原反应顺序为 $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_{2.72} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$, 700 °C 时可实现完全还原; Co_3O_4 在 450 °C 完全还原为 Co, 随着温度的进一步升高和时间的延长, Co 与 W 反应转变为 Co_3W ; 最终还原产物由 W、Co、 Co_3W 和石墨组成; 在 700~1000 °C 温度范围内还原粉在流动 Ar 中碳化时, 随着碳化温度的升高, 碳化反应按 $\text{W}(\text{Co}_3\text{W}) \rightarrow \text{Co}_6\text{W}_6\text{C} \rightarrow \text{Co}_3\text{W}_3\text{C} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{WC}$ 的顺序进行, 在 900 °C 下还原粉在 2 h 内可完全碳化, 得到 WC 颗粒尺寸约为 200~300 nm 的 WC-Co 复合粉末。

关键词: WC-Co; 高能球磨; 还原; 碳化

中图分类号: TF 123.3; TF 123.7

文献标识码: A

Synthesis of ultrafine WC-Co composites by integrated mechanical and thermal activation process

LIU Zi-lan, LI Qiang, ZHANG Qin-zhao, HUANG Xiang-dong
(School of Materials Science and Engineering,
Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Synthesis of ultrafine WC-Co powders was investigated using WO_3 , Co_3O_4 and graphite powders as starting materials by high energy ball milling followed by reduction and carburization. The results show that particle sizes of powder mixtures milled 30 h are in the range of 70 - 100 nm. When the milled mixture is reduced in a flowing gas mixture of H_2 and Ar at different temperatures ranging from 450 to 700 °C for 2 h, the reaction sequence of WO_3 to W appears as $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_{2.72} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ with the increase of temperature, and WO_3 reduction completes at 700 °C. Reduction reaction of Co_3O_4 to Co can be finished in 2 h at 450 °C and the reduced Co keeps reacting with W to transform into Co_3W with the increase of reduction temperature and time. The final product of reduction reaction is composed of W, Co, Co_3W and graphite. The reduced mixture is carburized in a flowing Ar in temperature range of 700 - 1000 °C, carburization reaction takes place following the routine $\text{W}(\text{Co}_3\text{W}) \rightarrow \text{Co}_6\text{W}_6\text{C} \rightarrow \text{Co}_3\text{W}_3\text{C} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{WC}$, and the carburization reaction completes at 900 °C in 2 h. The size of the WC grain in the final WC-Co composite powders is in the range of 200 - 300 nm.

Key words: WC-Co; high energy ball milling; reduction; carburization

超细及纳米结构 WC-Co 材料比对应常规粗晶材料具有更高的硬度、耐磨性以及更好的硬度和韧性的组合^[1]。制备超细及纳米结构 WC-Co 粉末是

制备纳米块体材料的关键, 近年来成为各国致力研究的热点之一, 并取得了令人鼓舞的进展, 所涉及的主要制备方法有: 机械合金化法^[2, 3]、机械与热

① 基金项目: 福建省教育厅资助项目(K02003)

收稿日期: 2004 - 09 - 21; 修订日期: 2005 - 03 - 14

作者简介: 刘紫兰(1978 -), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 李 强, 教授, 博士; 电话: 0591 - 87893593; E-mail: qli@fzu.edu.cn

综合活化法^[4]、热化学合成法^[5, 6]、原位渗碳还原法^[7]、等离子体法^[8]和共沉淀法^[9]等。

机械与热综合活化法是合成超细及纳米粉体的一条新方法,其优点是,由于在室温下机械活化引入非常高的缺陷密度,与常规反应相比,高温合成反应的温度低,反应时间短。应用该工艺已成功制备了超细及纳米结构碳化物(如 SiC, TiC, WC)、氮化物(如 Si₃N₄, CrN, TiN)以及 WC-Co 复合粉末^[4, 10-12]。其中 Ban 和 Shaw^[4]以 WO₃、石墨和 CoO 的摩尔比为 1:2.4:0.7 的混合粉为原料,研究了经过机械球磨活化后在流动的氢气和氩气混合气体中进行还原和碳化的反应过程,认为碳化过程中,石墨和氢气形成的甲烷气体裂解出的活性 C 原子参与碳化,然而由于 WO₃ 和石墨配比相对 WC 化学计量成分大大过量,并且反应在流动气氛中进行,生成的甲烷气体随气流不断排出,因此无法确定完全碳化所需的石墨含量和产物成分,碳化反应难以控制。本文作者以 WO₃、Co₃O₄ 和石墨为原料,研究 WO₃ 和石墨按形成 WC 所需的化学计量比配比的混合物在 Ar 气保护下经高能球磨机碾磨后,分步进行还原和碳化反应来制备超细 WC-Co 复合粉末过程中的反应机制及其优化工艺。

1 实验

实验原料为 WO₃ 粉(纯度 ≥99.8%, 粒度 ≤30 μm)、Co₃O₄ 粉(纯度 ≥98.5%, 粒度 ≤30 μm)和石墨粉(纯度 ≥99.85%, 粒度 ≤30 μm)。WO₃ 和石墨按 WC 化学计量配比,其摩尔比为 1:1, Co₃O₄ 按 WC-10% Co 的成分设计配料。配制后的混合粉末和磨球一起装入磨罐,先抽真空后充入氩气,球料比为 10:1,磨球为两种尺寸的不锈钢球,其直径分别为 6 mm 和 10 mm。球磨在 QM-1SP 行星式球磨机上进行,球磨转速为 500 r/min。原料经高能球磨后在管式炉中进行还原碳化反应。还原反应在流动 H₂ 和 Ar 混合气体中进行,还原温度范围在 450~700 °C 之间,还原时间 2 h。还原后的粉末在流动 Ar 中进行碳化反应,碳化温度取 700~1 000 °C。

粉末的相结构分析在 Shimadzu XD-5A X 射线衍射仪上进行,采用 Cu K_α 辐射,管电流 20 mA,管电压 35 kV。球磨和反应过程各阶段粉末形貌表征采用 Philips XL-30 ESEM 型扫描电子显微镜,粉末晶粒尺寸的测定采用定量金相分析方法。

2 结果与分析

2.1 球磨过程粉末形貌和相结构的变化

WO₃、Co₃O₄ 和石墨的混合粉末球磨前后的 X 射线衍射谱如图 1 所示。随着球磨时间的延长,WO₃、Co₃O₄ 和石墨的衍射峰都呈明显变化,主要表现为衍射强度的不断下降和衍射峰的逐渐宽化。衍射强度下降和衍射峰宽化的主要原因是,在球磨的过程中,粉末在碾磨罐中不断被磨球碰撞,经过反复变形,焊合和断裂,导致晶粒的不断细化,引入了大量的缺陷,造成严重晶格畸变。其中石墨的衍射峰变化最为显著,衍射强度大大下降。这是因为石墨晶体具有层状微观结构,在平面内是共价键,而层与层之间是结合力较弱的分子键,很容易破坏层片之间的结合,在球磨的机械力作用下,伴随着碳原子六角层面的移动、重排、断键及交联^[13]。

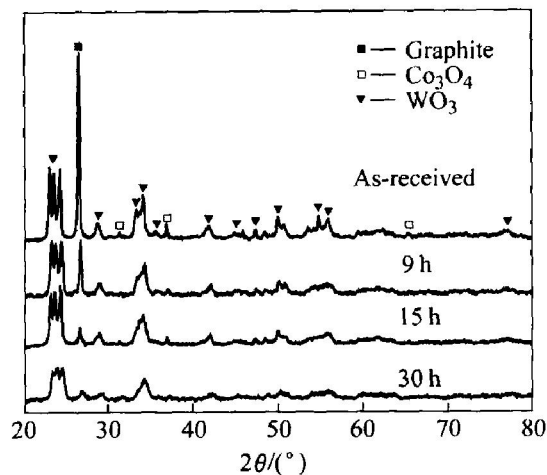


图 1 WO₃、Co₃O₄ 和石墨混合粉末经不同时间球磨后的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of WO₃-Co₃O₄-graphite powder mixture milled for different time

WO₃、Co₃O₄ 和石墨的混合粉末经不同时间球磨后对应的 SEM 像如图 2 所示。经过 9 h 的球磨,粉末的粒度从 20 μm 迅速降低到 300~500 nm,球磨到 15 h 后,粉末粒度降低到 100~200 nm,继续球磨至 30 h,粉末的粒度为 70~100 nm。可见,随着球磨时间的延长,粉末的平均粒径不断减小,但细化作用不断减弱,粉末细化的速率越低,晶格畸变越严重。因为随着粉末粒度变小,单位体积的表面自由能增加,被粉碎物料的颗粒强度增大,断裂能提高,粉碎所需机械应力相应增加^[14]。当粉碎到

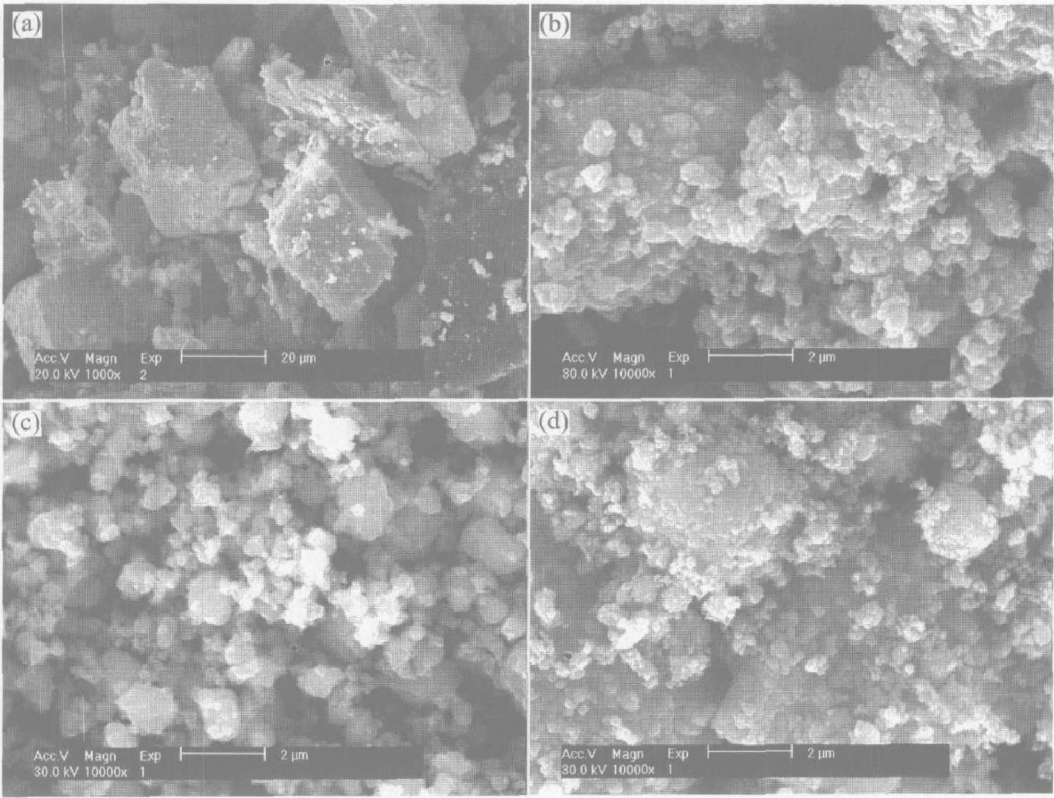


图 2 WO_3 、 Co_3O_4 和石墨混合粉末经不同时间球磨后的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of WO_3 - Co_3O_4 -graphite powder mixtures milled for different time

(a) —As-received; (b) —9 h; (c) —15 h; (d) —30 h

一定程度后, 颗粒之间的作用力加大, 导致颗粒聚集。当两过程达到平衡时, 粉碎达到平衡, 即达到粉碎极限^[15]。因此, 球磨时间并非越长越好, 一方面粉末的制备效率下降, 另一方面磨罐和磨球易引起铁元素的污染, 对后续的烧结工序带来不利的影响。

2.2 还原过程

图 3 所示为 WO_3 、 Co_3O_4 和石墨的混合粉末经 30 h 球磨后在不同温度下还原 2 h 得到的 X 射线衍射谱。可以看出, 球磨粉经 450 °C 还原后, Co_3O_4 的衍射峰已经完全消失, Co 的衍射峰相应出现, 这表明, 在 450 °C 下还原 2 h, Co_3O_4 已经还原完全。事实上, 在传统钴粉的制备过程中, Co_3O_4 在 200 °C 左右开始还原^[16], 并随着温度的升高, 还原反应速度加快。

三氧化钨还原成钨粉是一个十分复杂的过程, 需经过生成一系列中间氧化物阶段, 主要包含以下几种氧化钨: 黄色的 WO_3 、蓝色的 $\text{WO}_{2.9}$ 、紫色的 $\text{WO}_{2.72}$ 和褐色的 WO_2 ^[17]。实验表明, 还原温度为 450 °C 时, 在 X 射线衍射谱中, WO_3 的衍射峰已经

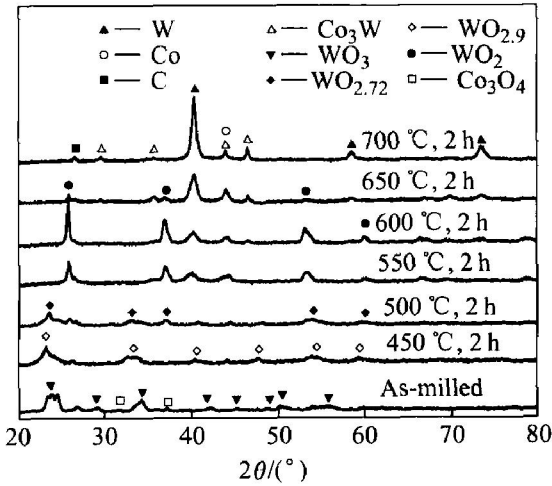
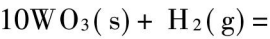
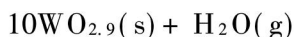


图 3 球磨 30 h 的混合粉末在流动 H_2 和 Ar 混合气体中经不同温度还原(保温 2 h)后的 X 射线衍射谱

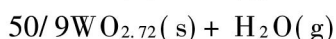
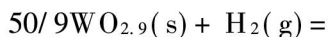
Fig. 3 XRD patterns of WO_3 - Co_3O_4 -graphite powder mixtures milled for 30 h followed by reduction at different temperatures for 2 h in flowing H_2 and Ar mixture

完全消失, 相应出现 $\text{WO}_{2.9}$ 的衍射峰, 该过程的反应式为

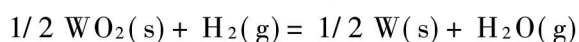
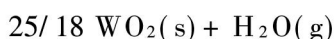
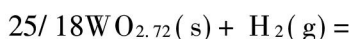




还原温度 500 °C 时, $\text{WO}_{2.9}$ 的衍射峰消失, 出现 $\text{WO}_{2.72}$ 的衍射峰和微弱的 WO_2 的衍射峰, 该温度下的反应为



还原温度分别为 550, 600 和 650 °C 时, 其 X 射线衍射谱中, 主要是 W 和 WO_2 的衍射峰。其中, WO_2 的衍射峰强度随还原温度的升高先逐渐增强, 而后逐渐减弱, 650 °C 还原得到的粉末衍射图谱中仅有少量的 WO_2 存在。在 550 °C 还原时 W 的衍射峰开始出现并随温度升高逐渐增强, 这表明在此温度范围内, 发生 $\text{WO}_{2.72}$ 向 WO_2 转变的同时也发生 WO_2 还原成 W 的转变。两个转变过程可表述为



当 700 °C 还原时, WO_2 完全转变为 W。而用传统制备方法, 还原温度通常在 800~990 °C 之间^[17], 与其相比, 经机械球磨活化后的还原温度大大下降, 还原温度的降低有利于形成超细还原 W 粉, 这与 Ban 和 Shaw^[4] 的研究结果一致。700 °C 还原得到粉末的 SEM 像如图 4 所示, 粉末颗粒的平均尺寸约为 100~200 nm。在 450~700 °C 的温度范围内, 随着还原温度的升高, WO_3 的主要转变顺序可表述为:

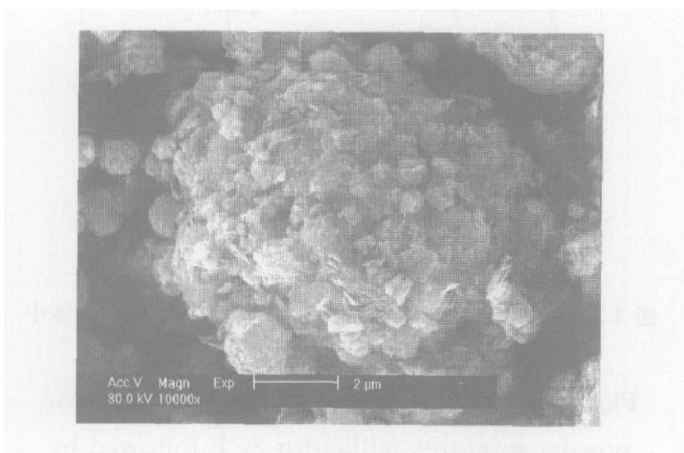


图 4 球磨 30 h 后经 700 °C 还原 2 h 后混合粉末的 SEM 像

Fig. 4 SEM image of powder mixture reduced at 700 °C for 2 h after 30 h milling

值得注意的是, 在 600 °C 还原粉末的 X 射线衍射谱中, 出现了微弱 Co_3W 的衍射峰, 当还原温度

为 700 °C 时, 该衍射峰更加明显。这是因为在该温度范围内, WO_2 还原为 W 的反应进行的同时, 已还原出的 W 粉和 Co 粉形成钨钴化合物, 并随温度升高, 反应增强。Ban 和 Shaw^[4] 的工作中也报道了 Co_3W 化合物的形成, 这与 W-Co 二元相图^[18] 的预测结果一致。

2.3 碳化过程

经 30 h 球磨后的 Co_3O_4 、 WO_3 和石墨的混合粉末在 700 °C 还原 2 h 后关闭 H_2 , 在流动的 Ar 保护下于不同温度和时间下进行碳化反应。图 5 给出了还原态粉末分别在 700 °C 碳化 1.0, 1.5 和 2.0 h, 以及在 800, 900 和 1000 °C 分别碳化 2 h 后得到的 X 射线衍射谱。当在 700 °C 碳化 1 h 后, 产物的 X 射线衍射谱中同时存在 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 Co_3W 、W 和石墨的衍射峰。当碳化 1.5 h 时, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 的衍射峰强度减弱, 出现 W_2C 和 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 的衍射峰, 继续碳化至 2 h 后, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 的衍射峰消失, X 射线衍射谱中同时存在 W_2C 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 Co_3W 、W 和石墨的衍射峰。从衍射图的变化可知, 大量 W_2C 形成的同时, 也发现 Co 的主衍射峰强度下降, 相应的 Co_3W 的衍射峰进一步增强, 这表明在该温度碳化过程中继续发生 Co 向 Co_3W 的转变。由此可见, 700 °C 碳化时随着碳化时间的延长可能发生的反应包括:

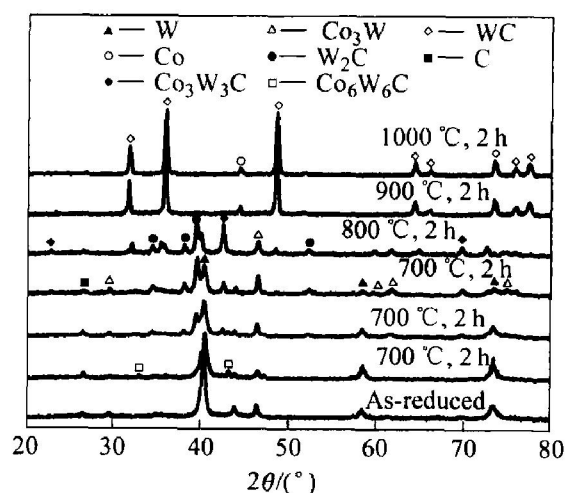
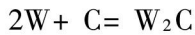
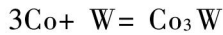
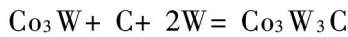
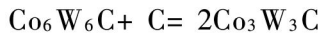
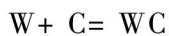
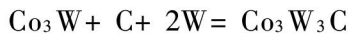
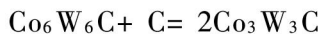


图 5 球磨粉在 700 °C 还原 2 h 后在流动 Ar 气中经不同温度和时间碳化后的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of milled powder mixtures reduced at 700 °C for 2 h, followed by carburization at different temperatures and time in flowing Ar



当碳化温度为 800 °C 时, W 的衍射强度明显下降, Co 继续向 Co_3W 转变, 同时 Co_3W 不断转化为 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, 相应的 Co_3W 的衍射峰明显减弱, Co 几乎耗尽, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 的衍射峰进一步增强, 转变量增加。同时衍射图中出现了极弱的 WC 的衍射峰, 表明在该温度下开始形成 WC。该阶段涉及的反应可表述为



随着反应温度的继续升高, 碳化反应进一步进行, 在 900 °C 下碳化 2 h 后, X 射线衍射谱中, 仅存在 WC 和 Co 的衍射峰和残留极弱的 W 峰, 碳化反应几达完全。该阶段的反应包括:

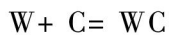


图 6 所示为该温度下碳化得到的 WC-Co 复合粉末的 SEM 像, WC 颗粒尺寸约为 200~300 nm。碳化温度达到 1 000 °C 时, 碳化完成。

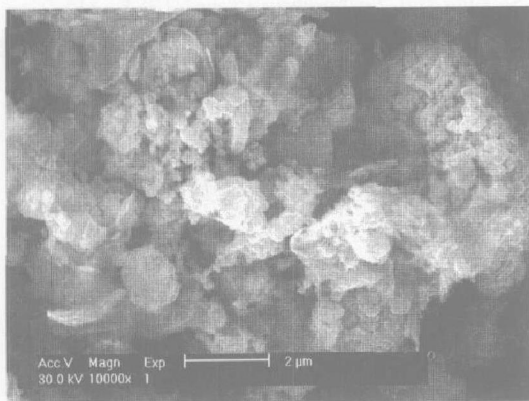


图 6 球磨 30 h 后经 700 °C 还原 900 °C 碳化制得的 WC-Co 复合粉末的 SEM 像

Fig. 6 SEM image of WC-Co composite powders synthesized by 30 h milling, reduction at 700 °C for 2 h and carburization at 900 °C for 2 h

综上所述, 在碳化反应过程中, 反应十分复杂, 涉及多种中间产物, 包括 Co_3W 、 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 W_2C 等化合物。碳化的主要反应过程可表示为: $\text{W}(\text{Co}_3\text{W}) \rightarrow \text{Co}_6\text{W}_6\text{C} \rightarrow \text{Co}_3\text{W}_3\text{C} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{WC}$, 并且碳化过程中以上多种反应同时进行。与传统方法制备 WC 的碳化温度 1 300~1 900 °C 相

比^[17], 经机械活化后, 温度略高于 900 °C 可实现完全碳化, 碳化温度大大降低, 有利于形成超细甚至纳米 WC。碳化温度的降低可归因于两个方面, 一方面粉末经球磨还原后, C 在 W 中的分布高度分散和均匀化, 使扩散距离大大缩短, 另一方面 Co 对碳化反应产生的催化作用不容忽视, 这在没有添加 Co_3O_4 的 WO_3 -石墨体系的另一相关研究中得到证明, 该研究发现当碳化时间同样为 2 h 时, 完全碳化的温度为 1 100 °C。

3 结论

1) 混合粉末在球磨过程中, 随着球磨时间的延长, 粉末的平均粒径不断减小, 但细化作用不断减弱, 并发生团聚。球磨 30 h 后, 粉末粒径达到 70~100 nm。

2) 球磨粉在流动的 H_2 和 Ar 混合气体中在 450~700 °C 温度范围内经 2 h 还原时, 形成 $\text{WO}_{2.9}$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 和 WO_2 等一系列中间产物。随着还原温度的升高, WO_3 的还原反应顺序为 $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_{2.72} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$, 700 °C 时可实现完全还原。 Co_3O_4 在 450 °C 完全还原为 Co, 随着温度的进一步升高和时间的延长, 不断转变为 Co_3W 。球磨粉的还原产物由 W, Co, Co_3W 和石墨组成。

3) 还原粉在流动的氩气中在 700~1 000 °C 温度范围内经 2 h 碳化过程中, 形成了 Co_3W 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 和 W_2C 等一系列中间产物。随着碳化温度的升高, 碳化反应的顺序为 $\text{W}(\text{Co}_3\text{W}) \rightarrow \text{Co}_6\text{W}_6\text{C} \rightarrow \text{Co}_3\text{W}_3\text{C} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{WC}$ 。略高于 900 °C 时可完全碳化。

4) 混合粉末经过 30 h 的球磨后, 在 700 °C 还原后 900 °C 碳化的工艺条件下可得到 WC 颗粒尺寸约为 200~300 nm 的 WC-Co 超细复合粉末。

REFERENCES

- [1] Suryanarayana C. Nanocrystalline materials [J]. Int Mater Rev, 1995, 40(2): 41-64.
- [2] El-Eskandarany M S. Fabrication of nanocrystalline WC and nanocomposites WC-MgO refractory materials at room temperature [J]. J Alloys Comp, 2000, 296(2): 175-182.
- [3] Wang G M, Campbell S J. Synthesis and structural evolution of tungsten carbide prepared by ball milling [J]. J Mater Sci, 1997, 32(6): 1461-1467.

- [4] Ban Z G, Shaw L L. On the reaction sequence of WC-Co formation using an integrated mechanical and thermal activation process[J]. *Acta Mater*, 2001, 49(15): 2933 - 2939.
- [5] Fang Z G, Eason J W. Study of nanostructured WC-Co composites[J]. *Int J Refractory Metals & Hard Materials*, 1995, 13(2): 297 - 303.
- [6] McCandlish L E, Kear B H, Bhatia S J. Spray Conversion Process for the Production of Nanophase Composite Powders[P]. US 5352269. 1994.
- [7] Zhu Y T, Manthiram A. A new route for the synthesis of tungsten carbide-cobalt nanocomposites[J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(10): 2777 - 2778.
- [8] Fu L, Cao L H, Fan Y S. Two-step synthesis of nanostructured tungsten carbide-cobalt powders[J]. *Scripta Mater*, 2001, 44(7): 1061 - 1068.
- [9] Muhammed M, Wahlberg S, Grenthe I. Method of Preparing Powders for Hard Materials [P]. US 5594929. 1997.
- [10] Ren R M, Yang Z G, Shaw L L. Nanostructured TiN powder prepared via an integrated mechanical and thermal activation[J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, A286(1): 65 - 71.
- [11] Ren R M, Yang Z G, Shaw L L. Synthesis of nanostructured chromium nitrides through mechanical activation process[J]. *Nanostruct Mater*, 1999, 11(1): 25 - 35.
- [12] Ren R M, Yang Z G, Shaw L L. Synthesis of nanostructured TiC via carbothermic reduction enhanced by mechanical activation[J]. *Scripta Mater*, 1998, 38(5): 735 - 741.
- [13] Fukunaga T, Nagano K, Mizutani U, et al. Structural change of graphite subjected to mechanical milling[J]. *J Non-Crystalline Solids*, 1998, 232 - 234(2): 416 - 420.
- [14] Zhang X, Wang H, Scattergood R O, et al. Evolution of microstructure and mechanical properties of in situ consolidated bulk ultrafine-grained and nanocrystalline Zn prepared by ball milling[J]. *Mater Sci Eng a*, 2003, A344(1-2): 175 - 181.
- [15] Nagumo M. Reaction milling of metals with hydrocarbon or ceramics[J]. *Mater Trans JIM*, 1995, 36(2): 170 - 181.
- [16] 王国栋. 硬质合金生产原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 41 - 45.
- WANG Guo-dong. Production Principle of Cemented Carbide[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 41 - 45.
- [17] Yis S W H, Wang C T. Tungsten Sources, Metallurgy, Properties and Applications[M]. New York: Plenum Press, 1979. 200 - 300.
- [18] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 315.
- YU Jue-qi, YI Wen-zhi, CHEN Bang-di, et al. Binary Alloy Phase Diagrams[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984. 315.

(编辑 龙怀中)