

文章编号: 1004-0609(2003)02-0289-05

射频感应等离子体反应沉积碳化钨^①

蒋显亮¹, Maher Boulos²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. Department of Chemical Engineering, University of Sherbrooke, Sherbrooke, J1K 2R1, Canada)

摘 要: 用射频感应等离子体将钨粉炭化成碳化钨, 对炭化过后的粉末在氩气保护下, 于 1 900 ℃进行烧结处理, 并对在感应等离子体中钨粉被甲烷炭化的反应过程和在高温基体上碳与沉积物进一步反应的机理进行了研究。采用扫描电镜和 X 射线衍射仪分析了原始钨粉、炭化粉末和反应沉积物的显微组织和成分。结果表明, 快速炭化反应开始于金属钨粉熔化后, 颗粒尺寸为 5 μm 的钨粉在等离子体中被部分炭化, 完全炭化要靠反应沉积物在高温基体上与碳的进一步反应来实现, 经炭化的钨粉在热处理时存在脱碳现象。

关键词: 钨粉; 甲烷; 感应等离子体; 碳化钨; 炭化过程

中图分类号: TG 156.8

文献标识码: A

1992 年, Smith 等^[1, 2]报道了金属钨粉和钛粉在直流等离子体中与甲烷反应可以生成碳化钨和碳化钛, 直流等离子体体积小, 颗粒停留时间短, 这些金属粉末只能部分碳化, 结果形成 WC/W 和 TiC/Ti 复合材料。1995 年, Jiang 等^[3]报道了感应等离子体可用来反应沉积密度较高的碳化钨和碳化钛。

感应等离子体具有体积大、颗粒停留时间相对较长、粉末可从等离子体中心上部注入、无电极污染等特点^[4], 已广泛地用于处理和沉积大颗粒 W 和 Mo 难熔金属粉末^[5, 6]、Al₂O₃ 和 TiC 陶瓷粉末^[7, 8], 与有机气体反应合成碳化硅和碳化钨粉末^[9, 10], 液体喷涂^[11], 制备金刚石涂层和固体氧化物燃料电池^[12-14]。

本研究是在实验基础上, 探索在射频感应等离子体中单个钨粉颗粒的初始炭化反应过程和在高温基体上进一步发生炭化反应形成碳化钨的机理, 并研究在感应等离子体中经过炭化处理后粉末烧结和热处理时碳化钨组成的变化。

1 实验

实验分 3 部分。第 1 部分是对金属钨粉进行炭化处理, 研究钨粉和甲烷在感应等离子体中的反应机理; 第 2 部分是对炭化后的钨粉进行烧结和热处理, 研究碳化钨组成的变化; 第 3 部分是将金属钨

粉注入感应等离子体中直接沉积出反应产物, 研究在高温基体上反应沉积物的进一步炭化过程。

在实验的第 1 部分, 将一个水冷不锈钢盆置于反应容器底部, 感应等离子体发生后, 将钨粉通过一个喷嘴注入, 用甲烷作为载气, 粉末经过感应等离子体炭化处理后, 在不锈钢盆中收集。在实验第 2 部分, 将 100 g 经过炭化处理后的粉末样品装入石墨坩埚, 另将 100 g 粉末在 560 kPa 下压制成坯体样品, 放入另外一个石墨坩埚。两个石墨坩埚同置于感应烧结炉中, 并在氩气(99.99%)保护下, 于 1 900 ℃烧结热处理 75 min。第 3 部分中, 将 d 100 mm 石墨基体放入反应容器的上部, 将原始钨粉直接注入感应等离子体中, 同样用甲烷作为载气, 沉积 10 min 后, 在基体上获得大约 10 mm 厚的炭化反应沉积物。沉积样品冷却后从反应容器中取出, 进行电镜和 X 射线衍射分析。

射频感应等离子体发生器的频率为 3 MHz, 氩气用作等离子体发生气体, Ar 和 H₂ 的混合气体用作等离子体发生器的鞘气。反应容器连接着一个机械马达, 炭化反应在低压下进行。实验装置如图 1 所示, Z_t 为沉积距离。实验条件如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 粉末在射频感应等离子体中的初始炭化反应

① 基金项目: 加拿大国家自然科学基金与工程研究委员会和魁北克省教育部资助项目

收稿日期: 2002-05-17 修订日期: 2002-07-09 作者简介: 蒋显亮(1963-), 男, 教授, 博士。

通讯联系人: 蒋显亮, 教授, 博士; 电话: +86-731-8876307; E-mail: xljiang@mail.csu.edu.cn

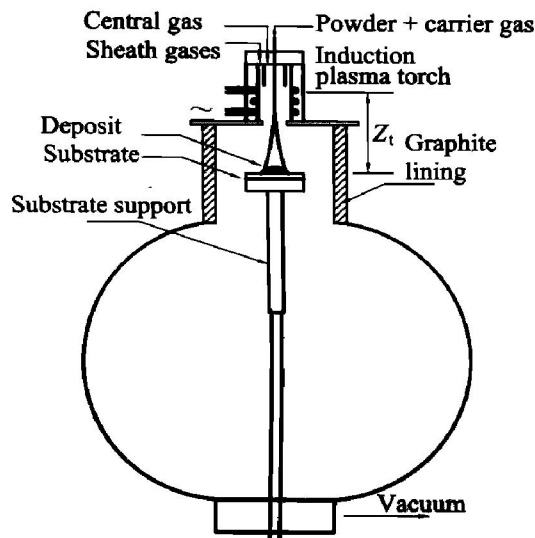


图 1 射频感应等离子体反应沉积碳化钨实验装置图

Fig. 1 Experimental set-up used for radio frequency induction plasma reactive deposition of tungsten carbide

表 1 在感应等离子体中钨粉炭化反应和沉积条件

Table 1 Conditions for carburization and deposition of tungsten powder in induction plasma

Plasma gas flow/ (L·min ⁻¹)	Sheath gas flow/ (L·min ⁻¹)	Plasma power/ kW
40	90(Ar) + 9(H ₂)	50
Reactor pressure/ kPa	Powder feed rate/ (g·min ⁻¹)	Methane flow/ (L·min ⁻¹)
26	10	4.2

实验用钨粉平均颗粒尺寸为 5 μm , 粉末由多边形颗粒和多边形颗粒聚集体组成, 颗粒表面平滑光亮。金属钨粉与甲烷在等离子体中反应后, 在离粉末喷嘴 450 mm 处的水冷不锈钢盘中收集。经过炭化反应后钨粉的显微结构如图 2 所示。可以看出, 颗粒呈球形, 并具有与原始粉末颗粒几乎同样的尺寸, 表明钨粉在射频感应等离子体中已被熔化, 在表面张力作用下产生球形。但粉末颗粒表面不再光滑, 有一层毛绒状物质吸附在炭化颗粒表面。从钨粉的注入量和甲烷的流量可知 C 和 W 的摩尔比为 3.5。经过炭化反应后粉末的 X 射线衍射谱如图 3 所示。X 射线衍射谱揭示粉末主要由 3 个相组成: W_2C , W 和 C, 以 W_2C 相为主。

为了探明钨粉颗粒在等离子体中的炭化反应过程, 将 20% (质量分数) 颗粒尺寸为 45~75 μm 的粗钨粉与平均颗粒尺寸为 5 μm 的细钨粉按 1:3 的比例混在一起, 同时注入感应等离子体中, 然后观察炭化反应后大颗粒截面的显微组织(如图 4 所示)。

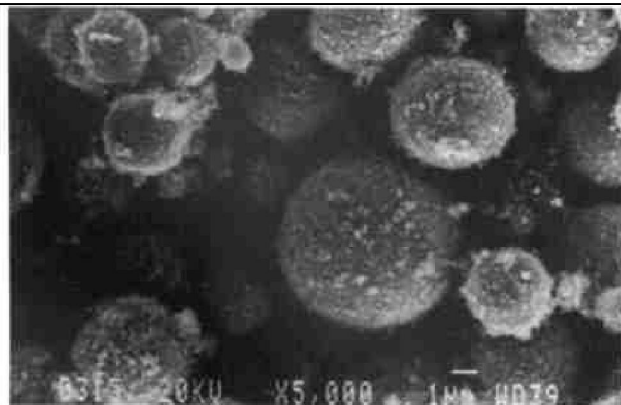


图 2 在感应等离子体中经过炭化反应的钨粉扫描电镜照片

Fig. 2 SEM micrograph of tungsten power carburized in induction plasma

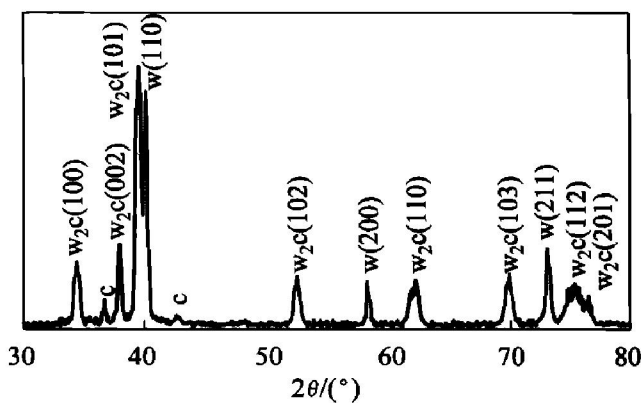


图 3 经过炭化反应的钨粉 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of carburized tungsten powder

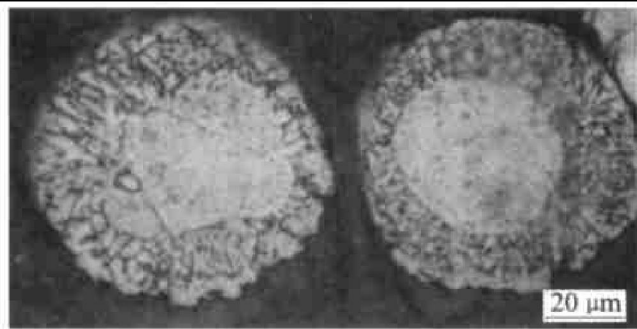


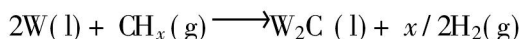
图 4 经过炭化反应的大颗粒钨粉截面的金相显微照片

Fig. 4 Optical micrograph of cross sections of large carburized tungsten particles

可见大颗粒钨粉在等离子体中已被熔化并基本球形化, 颗粒外壳和内部显微组织有明显差异, 炭化反应界面清晰可见, 外壳大约有 15 μm 的部分由均匀细小晶粒组成, 表明炭化是从表面向内部进行的。由于颗粒在等离子体中的停留时间不到 100 ms^[4], 因此, 整个颗粒的炭化反应过程没有完成。

需指出, 当钨粉末注入等离子体中后, 粉末颗粒沿着不同的路径飞行, 那些穿越等离子体高温区并与甲烷分解物有效接触的颗粒, 炭化反应完全; 而穿越非高温区或与甲烷分解物没能有效接触的颗粒, 炭化反应不完全甚至没有炭化。

考虑到扩散反应速度与温度呈指数关系, 甲烷分解物在熔化钨粉颗粒中的扩散速度要远远高于在固体钨粉颗粒中的扩散速度, 因此可以认为钨粉在感应等离子体中的炭化反应主要是在熔化钨粉颗粒与甲烷分解物之间进行。其反应机理为



式中 x 为 0, 1, 2, 3 或 4。

2.2 炭化后粉末在烧结和热处理时碳化钨组成的变化

将经过等离子体炭化处理后的松装粉末放入石墨坩埚, 置于感应加热炉中, 在氩气保护下于 1 900 °C 热处理 75 min, 样品的扫描电镜照片和 X 射线衍射谱分别如图 5 和图 6 所示。从图 5 可以看出, 粉末颗粒表面变得光滑明亮, 颗粒表面上的毛绒物已不复存在, 烧结颈没有明显形成。比较图 3 和图 6 发现, 松装粉末经过热处理后, W_2C 峰强度降低, W 峰强度增加, 发生了脱碳现象。松装粉末在 Al_2O_3 坩埚中的热重分析表明, 在大约 500 °C 左右粉末质量开始减轻, 说明碳已开始氧化燃烧。压实粉末在氩气保护下于 1 900 °C 烧结 75 min 后的扫描电镜和 X 射线衍射谱分别如图 7 和 8 所示。可以看出, 炭化过后的粉末经压实烧结后表面变得光滑, 颗粒已经烧结连接在一起。比较图 3 和图 8 发现, 除了 C 峰有所降低外, W_2C 和 W 组成基本没

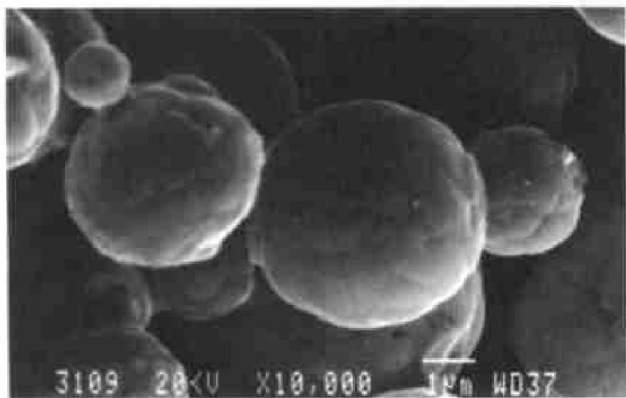


图 5 炭化反应后松装粉末经过 1 900 °C 热处理 75 min 后的扫描电镜显微照片

Fig. 5 SEM micrograph of carburized tungsten powder after heat treatment at 1 900 °C for 75 min

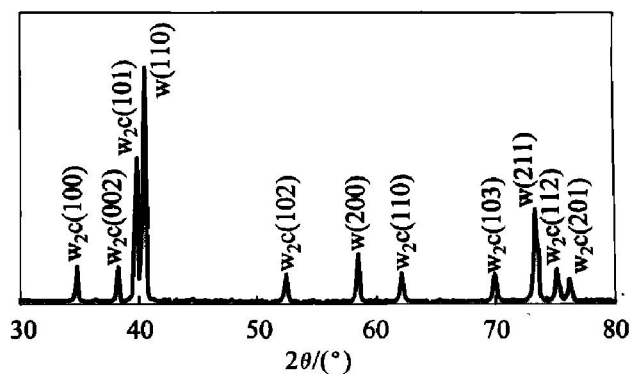


图 6 炭化反应后松装粉末在 1 900 °C 热处理 75 min 后的 X 射线衍射谱

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of carburized tungsten powder after heat treatment at 1 900 °C for 75 min

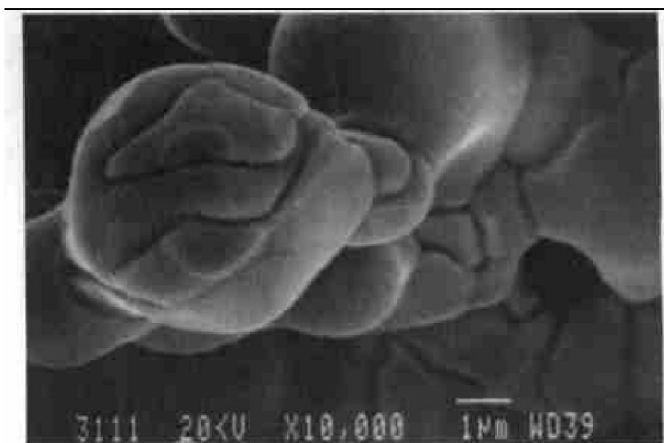


图 7 钨粉炭化反应后压实坯体经过 1 900 °C 烧结 75 min 后的扫描电镜显微照片

Fig. 7 SEM micrograph of carburized tungsten powder pressed at 560 kPa and sintered at 1 900 °C for 75 min

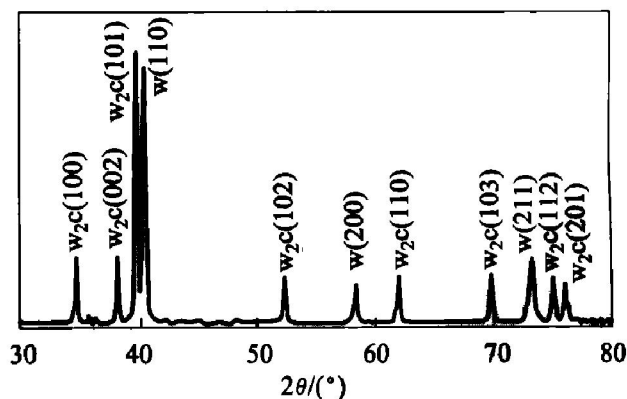


图 8 钨粉炭化反应后压实坯体在 1 900 °C 烧结 75 min 后的 X 射线衍射谱

Fig. 8 X-ray diffraction pattern of carburized tungsten powder pressed at 560 kPa and sintered at 1 900 °C for 75 min

有变化,表明在压实状态下,C 不易被脱除。

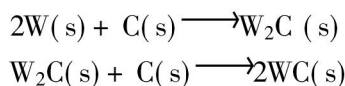
2.3 反应沉积物在高温基体上的进一步炭化反应

为了获得炭化反应沉积物,将石墨基体放入离粉末注入口 200 mm 的位置。在石墨基体放入反应容器前,先在基体上喷涂一层氮化硼,以便在反应沉积物冷却后,很容易从石墨基体上剥落下来。当金属钨粉的注入速率为 10 g/min,甲烷流量为 4.2 L/min,等离子功率为 50 kW,反应容器压力为 26 kPa,沉积距离为 200 mm 时,所获反应沉积产物中部的显微组织如图 9 所示。从图 9 可以看出,晶粒的平均尺寸大约为 3 μm ,显微组织比较均匀,排水法测定出沉积物密度为 16.0 g/cm³,反应沉积物下部的显微硬度(Hv 300)高达 2 140 $\pm$ 170,远远高出金属钨沉积物的显微硬度 427 $\pm$ 48。

炭化反应沉积物中心部位的 X 射线衍射结果如图 10 所示。对比图 3 发现,同样是注入金属钨粉,反应沉积物中不再有金属钨存在。在反应沉积物中心部位主要以 W₂C 相为主,而在沉积物的下

部主要以 WC 相为主。X 射线衍射物相定量分析表明反应沉积物中部的相组成为 91% W₂C + 9% WC。

在上述条件下反应沉积 10 min 后,将感应等离子体熄灭,测量反应沉积物/基体界面温度。结果表明反应沉积物/基体界面温度已高达 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 。实际上,在沉积距离为 200 mm 时,基体已靠近等离子体火焰的尾部。分析粉末颗粒在基体上的堆积、沉积行为可以揭示出在高温基体上进一步炭化反应的机理: 1) 钨粉在感应等离子体中沉积时,沉积物的新表面总是暴露于等离子体火焰尾部,并与甲烷分解产物接触,当一个熔化颗粒在基体上推平沉积下来时,在另外一个颗粒到来之前,有时间与高速(感应等离子体速度在 100 m/s 数量级)撞击的甲烷分解产物反应,促使 W 向 W₂C 转变。颗粒表面暴露于甲烷分解产物的时间取决于颗粒到达速率,即送粉量; 2) 在熔化颗粒推平沉积下来时,甲烷分解产物主要以碳的形式不断地卷入反应沉积物中,当基体温度达到或超过 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 时,碳会向 W 和 W₂C 中扩散,促使 W 向 W₂C 转化。当有足够的碳存在时,促使 W₂C 向 WC 转化,最终导致炭化反应完全。其反应机理为



3 结论

金属钨粉与甲烷在射频感应等离子体中的反应主要是在熔化钨粉颗粒与甲烷分解产物之间进行,这种炭化反应从颗粒表面向内部深入,反应的主要产物是 W₂C 相。炭化反应后钨粉在热处理时,有脱碳现象发生。在反应沉积过程中,沉积物表面与甲烷分解产物在等离子体火焰尾部内继续反应。当基体温度超过钨的固态炭化反应温度时,未反应完全的金属钨与卷入沉积物中的碳进一步反应,生成 W₂C。当有足够的碳卷入沉积物中时, W₂C 向 WC 转化,促成炭化反应完全。

REFERENCES

- [1] Smith R W, Mutasim Z Z. Reactive plasma spraying of wear-resistant coating [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1992, 1: 57-63.
- [2] Smith R W. Reactive plasma spray forming for advanced materials synthesis [J]. Powder Metallurgy International, 1993, 25: 9-16.

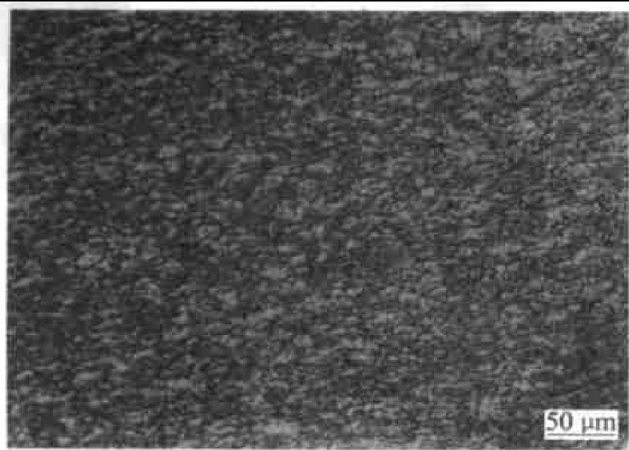


图 9 反应沉积物截面中心的金相显微照片

Fig. 9 Optical micrograph of mid-cross-section of deposit

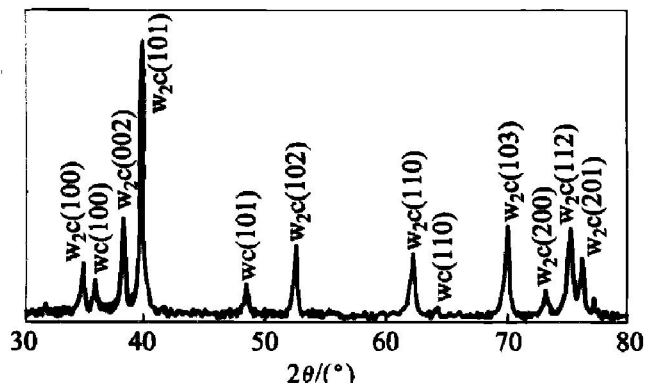


图 10 反应沉积物中心部位的 X 射线衍射谱

Fig. 10 X-Ray diffraction pattern from deposit center

- [3] Jiang X L, Tiwari R, Gitzhofer F, Boulos M I. Reactive deposition of tungsten and titanium carbides by induction plasma [J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30: 2325 - 2329.
- [4] Boulos M I. The inductively coupled radio frequency plasma [J]. *Journal of High Temperature Materials Process*, 1997, 1: 17 - 39.
- [5] Jiang X L, Tiwari R, Gitzhofer F, et al. On the induction plasma deposition of tungsten [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1993, 2: 265 - 270.
- [6] JIANG X L, Boulos M I. Particle melting, flattening, and stacking behaviors in the induction plasma deposition of tungsten [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(5): 811 - 816.
- [7] Fan X B, Gitzhofer F, Boulos M I. Statistical design of experiments for the spheroidization of alumina powder by induction plasma processing [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1998, 7: 247 - 253.
- [8] Ishigaki T, Jurewicz J, Takana J, et al. Composition modification of titanium carbide powders by induction plasma treatment [J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30: 883 - 890.
- [9] Guo J Y, Gitzhofer F, Boulos M I. Induction plasma synthesis of ultrafine silicone carbide from silicone and methane [J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30 5589 - 5599.
- [10] JIANG X L, Boulos M I. Effect of process parameters on the induction plasma reactive deposition of tungsten carbide from tungsten metal powder [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(4), 639 - 643.
- [11] Bouyer E, Gitzhofer F, Boulos M I. The suspension plasma spraying of bioceramics by induction plasma [J]. *JOM*, 1997, 58 - 62.
- [12] Oberster-Berghaus J, Meunier J L, Gitzhofer F. Diamond coating for tool shafts by induction plasma deposition [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1998, 16: 197 - 201.
- [13] Henne R, Muller M, Pross E, et al. Near net shape forming of metallic bipolar plates for planar solid oxide fuel cells by induction plasma spraying [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1999, 8: 110 - 116.
- [14] Gitzhofer F, Boulos M I, Herberlein J, et al. Integrated fabrication processes for solid fuel cells using thermal plasma spray technology [J]. *MRS Bulletin*, 2000, 38 - 42.

Forming process of tungsten carbide deposited in radio frequency induction plasma

JIANG Xian-liang¹, Maher Boulos²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Chemical Engineering, University of Sherbrooke, Sherbrooke, J1K 2R1, Canada)

Abstract: Radio frequency induction plasma was used to synthesize tungsten carbide directly from metallic tungsten powder. The carburization process of tungsten particles with methane in the induction plasma and the reaction between carbon and deposit on the high temperature substrate were investigated. Carburized tungsten powder was sintered at 1 900 °C under the protection of Ar. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction were used to analyze the starting tungsten powder, the carburized tungsten powder and the deposit. The results show that rapid carburization of the tungsten powder in the reactive plasma starts when tungsten particles are melted. Within the plasma flame, the tungsten powder with 5 μm can only be partially carburized. Completion of the carburization process requires the reaction between involved carbon and the deposit on the substrate at high temperatures. Decarburization phenomenon happens during the heat treatment of the carburized powder.

Key words: tungsten powder; methane; induction plasma; tungsten carbide; carburization process

(编辑 杨 兵)