

文章编号: 1004 - 0609(2003) 06 - 1392 - 05

碳纳米管复合纳米碳化钨粉体的热稳定性^①

谭洪波, 吴希俊, 李继刚, 刘金芳

(浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027)

摘 要: 研究了碳纳米管对纳米 WC 粉体热稳定性的影响, 对加入 1% (质量分数) 碳纳米管的复合纳米 WC 粉体进行了差示扫描量热 (DSC) 和 X 射线衍射实验和分析, 测定了不同退火温度下复合粉体的晶粒尺寸, 由 Kissinger 方程计算了复合粉体的晶粒长大激活能。结果表明: 1% 碳纳米管的加入对纳米 WC 粉的热稳定性产生了显著影响, 晶粒长大激活能增加了 21%, 不同退火温度下的晶粒长大受到了明显的阻碍; 在 800~ 1 000 °C 复合粉退火试样中发生了 W_2C 转变为 WC 的扩散相变, 消除了硬脆 W_2C 相, 有利于改善纳米 WC 的综合力学性能。

关键词: 热稳定性; 纳米 WC 硬质合金; 碳纳米管; 复合材料

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

1991 年由 Iijima^[1] 发现碳纳米管 (CNTs), 由于其特有的力学、电学和化学性质以及独特的准一维结构, 而显现出在未来的高科技领域将具有许多潜在的应用价值。随着人们逐渐对碳纳米管的结构和各方面性能的测定和认识, 碳纳米管的研究已进入应用阶段。碳纳米管的弹性模量和剪切模量与金刚石的相近, 理论强度达 1.0 TPa, 是钢的 100 倍, 而密度仅为钢的 1/7, 并且具有较好的韧性 (理论最大延伸率达 20%), 长径比高达 100~ 1 000^[2-6]。上述高强、高韧力学性能使得碳纳米管作为一种新型的纳米级晶须增强材料在复合材料领域具有广阔的应用前景。

碳化钨 (WC) 类硬质合金以其高硬、高抗压强度和耐磨等特性使其在切削工具、模具、矿山工具及耐磨零件等方面得到广泛应用。但是传统硬质合金中强度和硬度是一对相互制约的矛盾, 这一缺陷使硬质合金的应用受到了很大限制。如何获得具有“双高” (高强和高韧) 性能的硬质合金一直是各国材料科学家梦寐以求的目标^[7-9]。纳米硬质合金具有“双高”性能, 但是, 由于晶粒尺寸在烧结过程中不容易控制而发生长大将降低其硬度和韧性。采用碳纳米管复合纳米硬质合金, 提供了一种提高纳米硬质合金强度和韧性的新途径^[10, 11]。为了深入研究 CNTs 对纳米硬质合金烧结过程和力学性能的影响, 作者研究了碳纳米管复合纳米 WC 粉体的热稳定性, 并与纳米 WC 粉体的热稳定性进行了对比分析。

1 实验

1.1 CNTs 复合纳米 WC 粉体的制备

碳纳米管的制备采用气相催化热沉积法, 原料为乙炔碳源和镍基催化剂, 经过后期的化学提纯, 镍催化剂基本被去除, 获得了相当纯净的碳纳米管, 这有利于随后的热稳定性分析。用透射电镜 (TEM) 观察可以看到碳纳米管的平均直径大约为 20~ 50 nm, 长度几百纳米至几微米。

纳米 WC 的制备采用气相化学反应方法^[12], 将纳米 WO_3 先驱粉体置于反应器中, 在 660 °C 用 H_2 还原纳米 WO_3 得到纳米 $\alpha-W$ 粉体, 进而用乙炔在 800 °C 碳化纳米 $\alpha-W$ 粉体得到纳米级的 WC 粉。对所获得的纳米 WC 粉进行 X 射线衍射分析, 并通过 Voigt 函数法计算得到其平均晶粒度为 14.3 nm。

将碳纳米管与纳米 WC 采用 1: 99 的质量比混合, 制得碳纳米管含量为 1% (质量分数) 的纳米复合粉体, 对经过 60 min 人工研磨后的粉体的扫描电镜 (SEM) 观察表明, 混合达到了均匀。复合粉体的 SEM 形貌如图 1 所示。

1.2 测试方法

采用德国 NETZSCH 公司生产的 DSC404 差热分析仪对纳米复合粉体进行分析。实验采用 Al_2O_3

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59971045)

收稿日期: 2002 - 11 - 07; 修订日期: 2003 - 01 - 13

作者简介: 谭洪波 (1978 -), 男, 硕士。

通讯联系人: 吴希俊, 教授; 电话: 0571 - 87951810; E-mail: msxjwu@zju.edu.cn

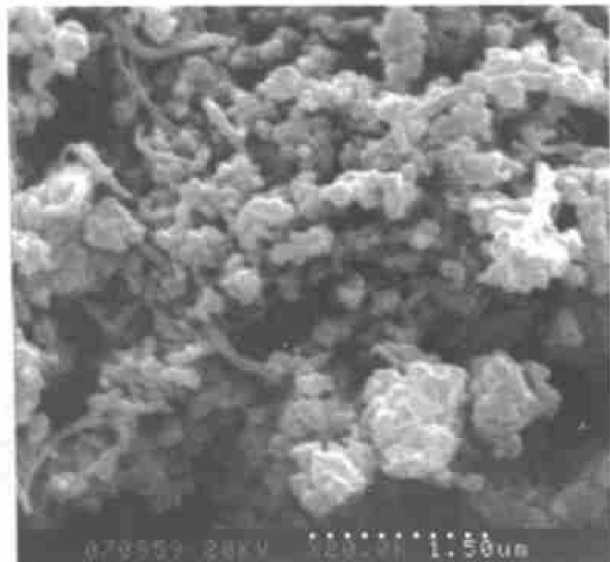


图 1 WG-1% CNTs 复合粉的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of composite of nano-WC powder and 1% CNTs

坩埚, 纳米复合粉体样品经过压制获得尺寸为 d 5 mm $\times$ 2 mm 的圆柱体, 质量大约为 200 mg, 适当的纳米粉体可以保证热焓数据的准确性。在加热过程中通入高纯氩气保护。对所得样品分别在 5, 10, 15, 20 K/min 的升温速率下测定其 DSC 曲线。

在氩气保护下, 将纳米复合粉体置于 DSC404 仪器的 Al_2O_3 坩埚内, 分别在 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 300 和 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 退火, 升温速率为 5, 10, 15, 20 K/min。并通过 X 射线衍射分析了退火后试样的晶粒度。X 射线衍射分析仪为荷兰产 Philips X'PERT, 靶材为 Cu $\text{K}\alpha$, 扫描方式为步进扫描, 步长为 0.02° , 时间常数为 1 s。

2 结果与分析

2.1 差示扫描量热(DSC)分析

将纳米复合粉体分别以 5, 10, 15 和 20 K/min 的升温速率进行恒速升温, 其 DSC 曲线如图 2 所示。结果表明, 不同升温速率条件下纳米复合粉体的 DSC 曲线吸热峰 θ_p 值分别为 788.7 $^{\circ}\text{C}$, 800.5 $^{\circ}\text{C}$, 811.0 $^{\circ}\text{C}$ 和 819.7 $^{\circ}\text{C}$ 。同时可以看出, 随着升温速率的提高, 样品 DSC 曲线峰形变得尖锐, 这证明随着升温速率的提高, 反应速率加快, 吸放热的速率也相应加快。纳米 WC 样品的 DSC 曲线吸热峰 θ_p 值分别为 890.9 $^{\circ}\text{C}$, 917.2 $^{\circ}\text{C}$, 922.6 $^{\circ}\text{C}$ 和 935.0 $^{\circ}\text{C}$ 。与纳米 WC 粉体的 DSC 曲线相比较, 1% 碳纳米管纳米复合粉体的 θ_p 值降低了大约 100 $^{\circ}\text{C}$, 而且升温速

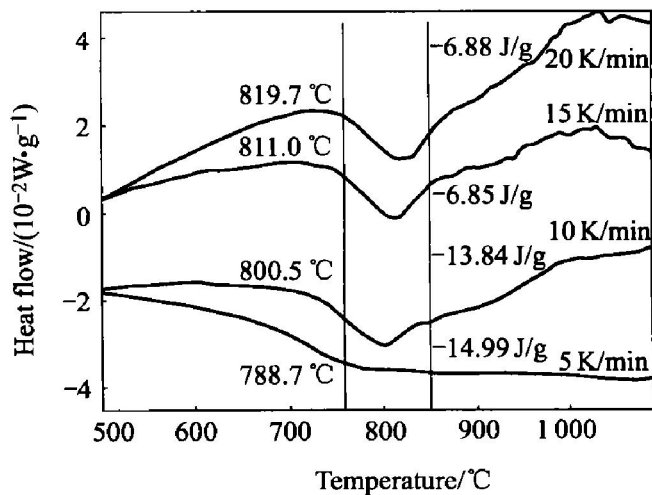


图 2 CNTs 复合纳米 WC 粉体的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves for composite of nano-WC powder and 1% CNTs

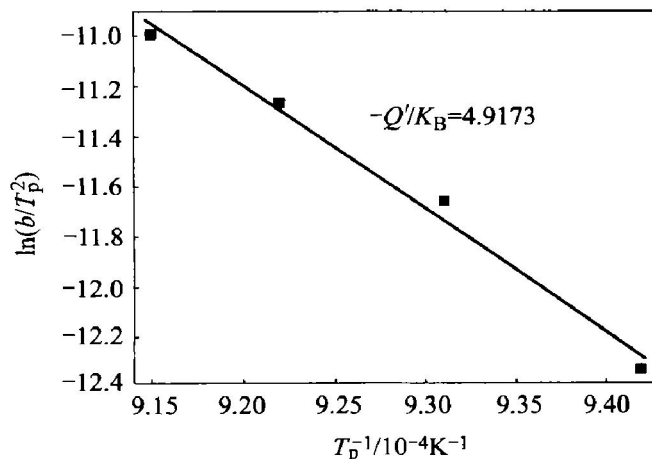
率对峰位的影响也较纳米 WC 粉体的要小。

由线性扫描方式可以通过在不同升温速率下, 样品物质的 DSC 曲线放/吸热峰值的规律性位移来研究样品晶粒长大激活能, 晶粒长大过程可以用 Kissinger 方程^[13]表示:

$$A' \frac{b}{T_p^2} = \exp \left[- \frac{Q'}{K_B T_p} \right]$$

式中 A' 是与温度无关的常数, b 为升温速率, T_p 为 DSC 曲线吸热峰值, K_B 为玻耳兹曼常数, 而 Q' 则是晶粒长大激活能值。利用所测定的吸热峰 T_p 绘制 Kissinger 图, 即 $\ln(b/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系图, 结果符合近似直线关系。由拟合直线斜率可以求得晶粒长大激活能 Q' , 如图 3 所示。

由 Kissinger 斜率计算得到纳米复合粉体的晶

图 3 CNTs 复合纳米 WC 粉体的 $\ln(b/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系Fig. 3 Plot of $\ln(b/T_p^2)$ vs $1/T_p$ for composite of nano-WC powder and 1% CNTs

粒长大激活能 Q' 为 4.24 eV (409 kJ/mol), 纳米 WC 粉体的晶粒长大激活能为 3.49 eV (373 kJ/mol)。可以看出, 1% CNTs 纳米复合粉体的晶粒长大激活能提高了约 21%, 说明在纳米 WC 粉体中加入 1% 的碳纳米管, 对其晶粒长大造成了一定的阻碍, 使纳米 WC 在晶粒长大的过程中必须克服更高的能量势垒^[14, 15]。

实验中观察到, 纳米复合粉体的吸热峰 θ_p 值比纯 WC 粉体的吸热峰 θ_p 值低约 100 °C, 这是由于碳纳米管发生分解造成的。结构完整的纯碳纳米管的性质非常稳定, 在低于 2 000 °C 的情况下, 在惰性气氛中一般不会发生结构上的改变^[16]。然而, 纯碳纳米管的获得仍然存在许多技术困难, 本实验使用的碳纳米管是通过气相催化沉积法获得。张爱民^[17]和 Rana^[18]都对气相催化沉积法制备碳纳米管的热稳定性进行了研究。结果表明, 在惰性气氛中, 碳纳米管在 600 °C 开始热分解, 在 600~1 200 °C 温度之间的热损失为 40%。由于本实验中使用的是经过提纯的碳纳米管样品, 结构受到了一定破坏, 其热分解损失更加严重。碳纳米管分解是一个吸热的过程, 而且其热分解温度与图 2 的 DSC 曲线吻合很好。所以, 纳米复合粉中碳纳米管的热分解造成了 θ_p 值降低。

对比纳米 WC 粉的 DSC 曲线, 可以看出纳米复合粉的 DSC 吸热峰分为两个明显的阶段, 在第 1 阶段, 吸热峰的变化比较剧烈, 第 2 阶段则相对平稳。对实验前后的试样进行 X 射线衍射相分析, 如图 4 所示。结果表明, 在初始粉体中, 纳米 WC 粉^[12]和 1% CNTs 纳米复合粉均存在明显的 W_2C 相。对退火后试样的相分析表明: 纳米 WC 粉中 W_2C 衍射峰强度随着退火温度的升高而增加, 但增加得不很明显, 说明纳米 WC 粉在退火过程中有一定的脱碳现象, 即部分 WC 因脱碳而生成了 W_2C ; 而纳米复合粉退火过程刚好相反, 随着退火温度的升高, W_2C 相衍射强度明显降低, 1 200 °C 以后的试样中 W_2C 峰已完全消失。由此可以看出, 在纳米复合粉中发生了与纳米 WC 粉中相反的相变, 即 W_2C 转变为 WC 的扩散相变。 W_2C 转变为 WC 的扩散相变是一个放热过程, 反应发生在 800~1 100 °C。由此, 纳米复合粉的吸热峰分为两个明显的阶段, 在 750~850 °C, 吸热峰变化剧烈, 主要由纳米 WC 的晶粒长大引起, 当然, 这其中还有碳纳米管热分解的贡献。随着温度的升高, 由于碳纳米管的存在, 在纳米复合粉中产生渗碳, 发生了 W_2C 转变为 WC 的扩散相变, 温度升高, 扩散亦相

应加剧, 相变的放热刚好抵消了部分晶粒长大的吸热, 这一过程对应吸热峰的第 2 阶段。复合粉中发生 W_2C 转变为 WC 的扩散相变, 消除了质脆的 W_2C 相, 有利于改善纳米 WC 的综合力学性能。

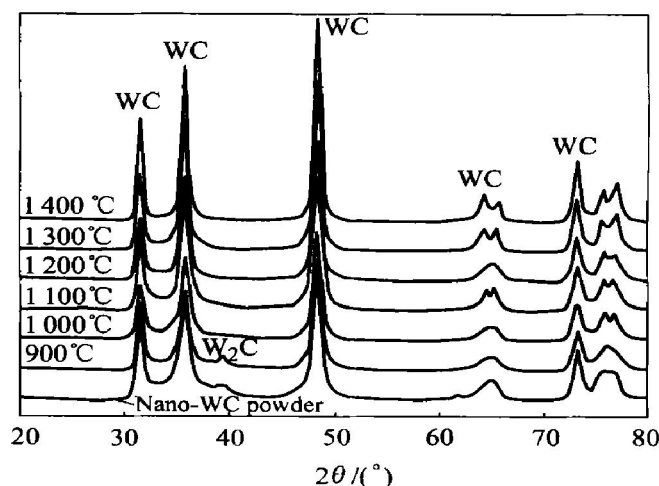


图 4 CNTs 复合纳米 WC 粉体在不同退火温度时的 XRD 衍射图

Fig. 4 XRD patterns for composite of nano-WC powder and 1% CNTs annealed at different temperatures

2.2 退火试样的 X 射线晶粒度分析

经不同温度退火后的纳米复合粉体中纳米 WC 的晶粒度用 X 射线衍射线形法进行分析, 图 5 给出通过 Voigt 函数法计算的不同退火温度下复合粉中纳米 WC 粉体的晶粒尺寸。

从图 5 可以看出, 纳米复合粉体中纳米 WC 粉体的晶粒长大的开始温度 θ_s 为 800 °C。随着温度的升高, 晶粒长大可分为 3 个阶段: 800~900 °C, 晶粒从 15 nm 缓慢长大至 17 nm; 900~1 300 °C, 晶粒长大速率变大, 基本上保持一种线性关系, 晶粒尺寸由 17 nm 长大至 32 nm; 1 300~1 400 °C, 晶粒长大速度增加, 晶粒尺寸由 32 nm 迅速长大至 40 nm。纳米 WC 晶粒长大主要通过固相的扩散完成, 随着温度的升高, 扩散加剧, 晶粒长大的速度亦相应增加, 出现了 3 个不同的晶粒长大阶段。

与纯纳米 WC 粉体的晶粒尺寸随退火温度的变化关系相比较可以看出, 碳纳米管对纳米 WC 粉体的晶粒长大起到了一定的阻碍作用, 在相同的退火温度下, 晶粒长大的幅度减小大约 5 nm。

上述复合粉的晶粒长大规律对于复合粉烧结温度的选择具有指导意义。一般说来, 烧结温度控制在 1 300 °C 以下可以比较容易获得晶粒尺寸小于

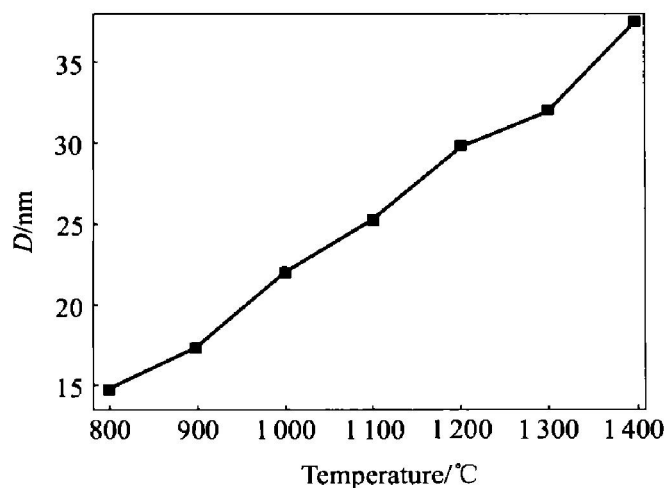


图 5 CNTs 复合纳米 WC 粉体在不同退火温度下晶粒度

Fig. 5 Variation of grain size with annealing temperature for nano-WC powder in nano-composite

100 nm 的碳纳米管复合碳化钨纳米硬质合金。

3 结论

1) 碳纳米管的加入会对纳米 WC 粉体的热稳定性产生显著影响, 1% 碳纳米管的加入不仅使纳米 WC 粉体的晶粒长大激活能提高了约 21%, 而且使得在相同退火温度下晶粒长大的幅度减小大约 5 nm, 使纳米 WC 粉体的晶粒长大受到了明显的阻碍。

2) 纳米 WC-1 % CNTs 复合粉的晶粒尺寸随退火温度的变化大致可以分为 3 个阶段: 800~ 900 °C, 晶粒缓慢长大; 900~ 1 300 °C, 晶粒长大速率变大, 基本上保持线性关系; 1 300~ 1 400 °C, 晶粒快速长大。

3) 碳纳米管的存在可以改善纳米 WC 的相分布, 在 800~ 1 200 °C 复合粉中发生了 W_2C 转变为 WC 的扩散相变, 1 200 °C 退火试样中 W_2C 相已消失, 硬脆 W_2C 相的消除有利于改善纳米 WC 的综合力学性能。

REFERENCES

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56 - 58.
- [2] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. Nature, 1996, 381: 678 - 680.
- [3] Salvétat J P, Andrew G, Driggs D, et al. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes[J]. Phys Rev Lett, 1999, 82: 944 - 947.
- [4] Wang Z L, Poncharal P, de Heer W A. Measuring physical and mechanical properties of individual carbon nanotubes by in situ TEM[J]. J Phys Chem Solids, 2000, 61: 1025 - 1030.
- [5] Xie S, Li W, Pen Z, et al. Mechanical and physical properties on carbon nanotube[J]. J Phys Chem Solids, 2000, 61: 1153 - 1158.
- [6] Yakobson B K, Campbell M P, Brabec C J, et al. High strain fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes[J]. Comp Mater Sci, 1997, 8: 341 - 348.
- [7] Gao L, Kear B H. Synthesis of nanophase WC powder by a displacement reaction process[J]. Nanostructured Materials, 1997, 9: 205 - 208.
- [8] Yao Z G, Stiglich J J, Sudarsgan T S. WC-Co enjoys proud history and bright future[J]. Metal Powder Report, 1998, 2: 32 - 36.
- [9] Yao Z G, Stiglich J J, Sudarsgan T S. Nanosized WC-Co holds promise for the future[J]. Metal Powder Report, 1998, 3: 26 - 33.
- [10] 吴希俊, 谭国龙. 纳米碳化钨-钴硬质合金的制造方法及设备[P]. 中国专利: CN98110948. 9. 2000 - 01 - 19.
- WU Xi-jun, TAN Guo-long. Manufacturing technique and facilities of nanocrystalline WC-Co hard alloy[P]. China Patent: CN98110948. 9. 2000 - 01 - 19.
- [11] 周宇松, 吴希俊, 周剑英, 等. 碳纳米管复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2001, 15(1): 39 - 41.
- ZHOU Yu-song, WU Xi-jun, ZHOU Jian-ying, et al. Advances in research on carbon nanotubes[J]. Materials Review, 2001, 15(1): 39 - 41.
- [12] 谭国龙, 吴希俊, 甘波. 化学气相法低温合成纳米 WC-Co-VC 粉体[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8 (S2): 283 - 285.
- TAN Guo-long, WU Xi-jun, GAN Bo. Preparation of nanocrystalline WC-Co-VC powder by chemical vapor deposition (CVD) at low temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8 (S2): 283 - 285.
- [13] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Anal Chem, 1957, 29: 1702 - 1706.
- [14] Lu K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure and properties[J]. Mater Sci Eng, 1996, R16 (4): 161 - 212.
- [15] 李玉宝, 魏秉庆, 梁吉, 等. 碳纳米管-Fe82P18 非晶复合材料的晶化行为[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40(4): 4 - 7.
- LI Yu-bao, WEI Bing-qing, LIANG Ji, et al. Crystall-

- lization behavior of carbon nanotubes-Fe82P18 amorphous alloy matrix composite[J]. J Tsinghua Univ (Sci&Tee), 2000, 40(4): 4-7.
- [16] Tang D S, Chen L C, Wang L J, et al. Behavior of carbon nanotubes under high pressure and high temperature[J]. Mater Res, 2000, 15: 560-563.
- [17] 张爱民, 王仰东, 谢 德, 等. 过渡金属氧化物和金属负载型沸石催化剂上合成纳米碳管及其表征[J]. 化学学报, 2000, 58: 876-883.
- ZHANG Ai-min, WANG Yang-dong, XIE De, et al. Catalytic synthesis and characterization of carbon nanotubes on unsupported and zeolite-supported transition metal oxides catalysts[J]. Acta Chimica Sinica, 2000, 58: 876-883.
- [18] Rana R K, Koltypin Y, Gedanken A. Synthesis of carbon nanotubes from in situ generated cobalt nanoparticles and carbon monoxide[J]. Chem Phys, 2001, 344: 256-262.

Thermal stability of composite of nanocrystalline WC powder and carbon nanotubes

TAN Hong-bo, WU Xi-jun, LI Ji-gang, LIU Jin-fang

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Thermal stability for the composite of 99% nanocrystalline WC and 1% carbon nanotubes (in mass fraction) was experimentally studied using differential scanning calorimeter (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The composite samples were annealed at different temperatures. The grain sizes of the composite samples before and after annealing were measured by XRD and the activation energy for grain growth was calculated using Kissinger equation. In the composite samples, thermal stability of the nanocrystalline WC powder is obviously influenced by the addition of 1% carbon nanotubes. The activation energy for grain growth increases by about 21% and the grain growth under different annealing temperatures is slowed down. In addition, a diffusive phase transition from W_2C to WC is observed during the annealing process of the composite samples at 800~1100 °C, which is beneficial to the improvement of mechanical properties of nano-sized WC.

Key words: thermal stability; nanocrystalline WC hard alloys; carbon nanotubes; composite

(编辑 杨 兵)