

自蔓燃高温合成法(SHS)制备碳化钨^①

缪曙霞 殷 声 李建勇 赖和怡

(北京科技大学材料系, 北京 100083)

摘 要

研究了以 Mg、Al 为还原剂合成碳化钨的燃烧反应。在 WO_3 -Mg-C 系中, 主要通过气-固反应形成 W_2C 、MgO。在 WO_3 -Al-C 系中, 通过液-固反应形成 WC、 W_2C 和 Al_2O_3 。 WO_3 -Al-C 系的燃烧产物经热压处理后, W_2C 全部转变为 WC。在燃烧反应中, C 还起还原剂作用。

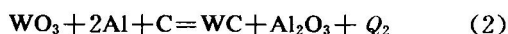
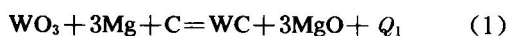
关键词: SHS WC 燃烧反应

SHS 制备材料具有节能、工艺设备简单等优点。利用带还原期的 SHS 法可以 WO_3 合成 WC 粉或 WC- Al_2O_3 粉末有一定意义。Culter 用 SHS 合成并随后热压的方法, 得到 WC 均匀分布的 WC- Al_2O_3 复合体^[1]。

本文讨论以 Mg、Al 为还原剂, 从 WO_3 合成碳化钨的燃烧反应。采用热压方法得到 WC- Al_2O_3 致密复合材料。

1 实验方法

实验用原料为工业用 WO_3 粉、碳黑或者 -200 目石墨粉、化学纯 Al 粉(-180 目)和 Mg 粉(-80 目)。利用 Al、Mg 热还原的高效放热合成 WC, 其反应式如下:



反应混合料经机械混合 2 h, 压成圆柱形样品, 放入 SHS 反应器中。反应器抽真空后充氩气至 300~500 kPa, 以减少燃烧时的气化现象。用 W 丝点燃样品。W-Re 热电偶配快速函数记录仪记录反应温度的变化。电子秒表测定燃烧速度。在热压机上, 采用电阻直接加热对 WO_3 -Al-C 系反应产物进行热压。用 WFH-655

光纤高温计记录温度, 用 X 射线衍射法分析产物的成分, 用扫描电镜(SEM)观察形貌。

2 实验结果和讨论

2.1 以 Mg 为还原剂的燃烧反应

为了了解 WO_3 -Mg-C 的燃烧反应过程, Mg 和 C 在燃烧合成中的作用, 以及 Mg 和 WO_3 的气化对燃烧合成的影响, 设计了表 1 所示反应。 WO_3 和 Mg 的气化温度都很低, 分别约为 600℃(大量气化)和 1110℃。在 Mg 还原 WO_3 的燃烧过程中, WO_3 和 Mg 会大量气化损失, 在反应器内壁可以发现大量淡黄色的沉积物。

表 1 WO_3 -Mg-C 系的反应物和产物

编号	反应混合物	反应产物
1	$WO_3 + 0.2Mg^*$	$WO_{2.90}$, $WO_{2.72}$, $MgWO_4$
2	$WO_3 + Mg$	β -W, $MgWO_4$
3	$WO_3 + 3Mg$	β -W, MgO, $MgWO_4$
4	$WO_3 + 2Mg + 0.5C$	β -W, MgO
5	$WO_3 + 3Mg + C$	W_2C , MgO
6	$WO_3 + 3Mg + 1.2C$	W_2C , MgO
7	$WO_3 + 4.3Mg + 1.2C$	W_2C , MgO

* —化学炉引燃

① 收稿日期: 1993 年 4 月 14 日; 修回日期: 1993 年 9 月 1 日

应该指出,在1~7号样品X射线衍射分析结果中,除表1中列出的物质外,还有一较强衍射峰出现, d 值具有良好的重复性,但同W或Mg的任何化合物的衍射峰都不吻合,有待进一步查明该峰的组成。

由表1中样品1~3号可见,用Mg还原 WO_3 的反应过程与用 H_2 还原 WO_3 的过程基本类似^[2], WO_3 被Mg逐步还原成W: $WO_3 \rightarrow WO_{2.90} \rightarrow WO_{2.72} \rightarrow \beta-W$ 。 $MgWO_4$ 可能是产物MgO与残余的 WO_3 化合形成的。对比3号和4号样品,发现碳加入后,就不会出现 $MgWO_4$,也没有发现碳化物存在。碳在反应中起了还原作用。

表1还表明,由于 WO_3 和Mg的气化和碳的损失,按反应式(1)配料的反应混合物没有得到WC,而是 W_2C 。钨粉的碳化是扩散反应过程。在高温下碳由W颗粒表面向内部扩散,先形成 W_2C 后,继续碳化成WC。 WO_3 -Mg-C的燃烧合成的温度变化曲线如图1所示。由图1可见,在燃烧合成过程中,有利于碳化过程的高温持续时间只有10s左右,因此在极短时间内 W_2C 很难继续碳化成WC。

采用反应产物作为稀释剂加入反应混合物料中,稀释剂会降低 WO_3 -Mg-C系燃烧反应的燃烧速度和温度(如图2所示)。反应产物仍是 W_2C 和MgO。

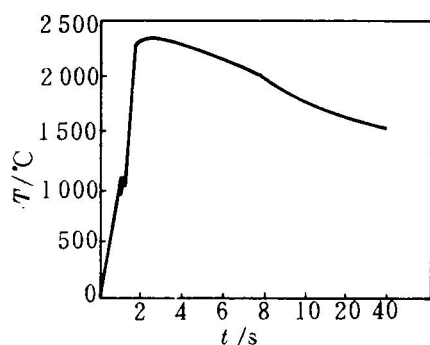


图1 WO_3 -3Mg-C 燃烧温度变化曲线

在 WO_3 -Mg-C系的燃烧合成中,试料相对密度对燃烧速度的影响,同 TiO_2 -Mg-C系类似^[3],即燃烧速度随着压坯相对密度的增大而逐渐下降。这个系统的反应机制与 TiO_2 -Mg-C

系相似,主要通过气相Mg与物料接触进行反应,燃烧速度受Mg气相在压坯中渗透和扩散速度的影响。因此,这两个系统的燃烧速度与料坯密度的关系类似。但是 WO_3 -Mg-C系的燃烧速度比 TiO_2 -Mg-C系高4倍,这可能同 WO_3 的气化有关。

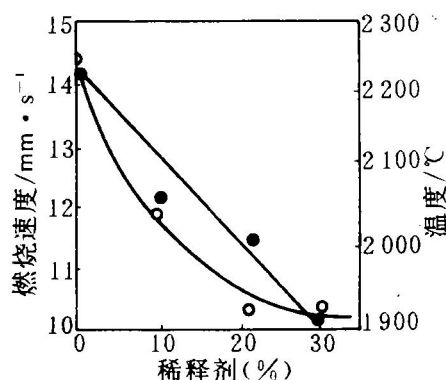


图2 稀释剂对 WO_3 -3Mg-C燃烧温度(圆圈)和燃烧速度(黑点)的影响

试验还表明,无论碳以石墨或炭黑的形式加入,对 WO_3 -Mg-C系的燃烧反应速度和产物影响不大,这可能与该系统的气-固相反应特征有关。

2.2 以Al为还原剂的燃烧反应

WO_3 -Al-C系的反应,按化学计量进行配料。反应物料压成圆柱体。在 WO_3 -Al-C系的燃烧合成中,燃烧速度与料坯相对密度的关系不同于 WO_3 -Mg-C系,而与Ti-C系的物料相对密度与燃烧速度的关系曲线相似,如图3所示。差热分析表明(如图4所示),Al熔化后即开始燃烧反应,说明 WO_3 -Al-C系通过液相Al与 WO_3 接触发生还原反应。同样,Ti-C系是通过液相Ti与C的接触发生燃烧反应,这类液-固燃烧反应的燃烧速度受接触程度和热传导两因素的影响,在相对密度-燃烧速度关系曲线中存在燃烧速度最大值。因此 WO_3 -Al-C系的相对密度-燃烧速度关系不同于以气-固反应为特征的 WO_3 -Al-C系。在反应过程中, WO_3 的挥发,使物料失重10%~15%,没有发现气相 WO_3 对系统的反应有明显影响,这可能是由于该系以液-固反应为特征。

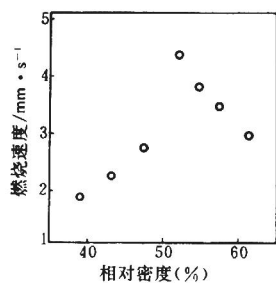


图3 WO₃-2Al-C 压还相对密度对燃烧速度的影响

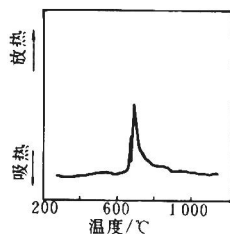


图4 WO₃-2Al-C 系的差热分析曲线

碳的形态对 WO₃-Al-C 系的燃烧反应有很大影响。以石墨形式加入时,反应剧烈,燃烧速度快。而以炭黑加入时,反应不能持续。这可能同 WO₃-Al-C 系是以液-固反应为特征有关。粗的石墨粉在物料中形成易于液相 Al 渗透的多孔体,增加液相 Al 与 WO₃ 的接触程度,反应剧烈,而炭黑粉能均匀地分散并起着隔离 WO₃ 与 Al 颗粒的作用,不利于扩散和渗透。

WO₃-Al-C 系的燃烧合成产物为 W₂C、WC 和 Al₂O₃,还有残余碳。WC、W₂C 的比例大致为 100:30(重量)。反应产物在 1600℃热压 5 min 后 W₂C 与残余 C 反应并完全转变成 WC。这也证明 WC 的形成是 C 向 W 的扩散过程,需要一定时间,结果与 Culter 所得相同^[1]。

热压后得到的 WC-Al₂O₃ 复合体密度为 8.56 g/cm³(水重法)。图 5 是热压 WC-Al₂O₃ 的 SEM 照片,试样仍有少量孔隙,复合体的硬度为 Hv2 850—3 050。

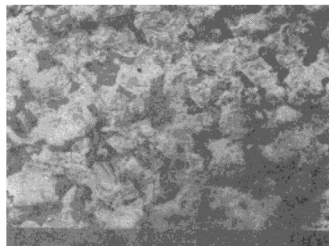


图5 热压后 WC-Al₂O₃ 复合物的 SEM 照片

3 结论

(1) WO₃-Mg-C 系的燃烧反应主要通过气相 Mg 与物料反应,燃烧速度受气相 Mg 渗透速度的影响。接近化学计量配料的反应产物均为 W₂C、MgO。

(2) WO₃-3Al-C 系通过液相 Al 与物料反应,反应产物为 W₂C、WC 和 Al₂O₃ 及残余碳。

(3) WO₃-Al-C 系的反应产物中的 W₂C 通过热压处理与残余碳反应转变为 WC。

(4) WO₃ 在还原 SHS 过程中,首先被逐步还原成 β-W,再进行碳化反应生成碳化物,碳也参与了还原反应。

参考文献

- 1 Culter R A. In: Proceedings of the first US-Japan workshop on combustion synthesis, Ibaraki Jap 1990, P73-88.
- 2 黄培云. 粉末冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 53-59.
- 3 Miao Suxia, Yin sheng, Li Jianyong, Lai Heyi. Rare Metals, 1993, (2): 137-141.