

文章编号: 1674-9669(2014)06-0038-09  
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjksx.2014.06.007

## 不同钨源原料制备 WC-Co 复合粉的形貌研究

朱二涛<sup>1a</sup>, 羊建高<sup>1a,1b,2</sup>, 邓军旺<sup>2</sup>, 郭圣达<sup>1b</sup>, 谭兴龙<sup>2</sup>, 戴煜<sup>2</sup>, 张翔<sup>3</sup>

(1.江西理工大学,a.材料科学与工程学院;b.工程研究院,江西 赣州 341000;2.湖南顶立科技有限公司,长沙 410118;

3.中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

**摘 要:**以 WC-6 %Co 为基本成分,计算原料醋酸钴、超纯炭黑、有机碳分别与  $WO_{2.72}$ 、 $WO_3$ 、APT、AMT 配料量,称量后加入装有适量纯水的可倾斜式滚动球磨机,湿磨混匀形成料浆,然后充分搅拌料浆进行喷雾干燥,将喷雾干燥的前驱体粉末煅烧、过筛,称量装舟,推入 1 100 °C 通有氢气的高温钼丝炉中制备出 WC-6Co 复合粉末。结果表明:以  $WO_{2.72}$  为原料制备 WC-6Co 复合粉,粉末粒度在 1~45  $\mu\text{m}$ ,平均粒度为 23.38  $\mu\text{m}$ ;以  $WO_3$  为原料制备粉末粒度在 8~35  $\mu\text{m}$ ,平均粒度为 22.58  $\mu\text{m}$ ;以 APT 为原料制备粉末粒度在 1~34  $\mu\text{m}$ ,平均粒度为 12.81  $\mu\text{m}$ ;以 AMT 为原料制备粉末粒度在 3~45  $\mu\text{m}$ ,平均粒度为 17.83  $\mu\text{m}$ ;粉末球形度由好到差顺序为: $WO_3$ 、 $WO_{2.72}$ 、AMT、APT;松装密度由大到小顺序为: $WO_3$ 、 $WO_{2.72}$ 、APT、AMT;流动性由好到差顺序为: $WO_{2.72}$ 、 $WO_3$ 、APT、AMT;通过测量粉末 BET,换算对应  $WO_{2.72}$ 、 $WO_3$ 、APT 和 AMT 为原料时制备粉末的 WC 晶粒度分别为 400 nm、252 nm、255 nm 和 26 nm。

**关键词:**  $WO_{2.72}$ ;  $WO_3$ ; APT; AMT; 喷雾干燥; 煅烧; WC-6Co 复合粉

**中图分类号:** TF123; TG146.4 **文献标志码:** A

## Morphology of WC-Co composite powders prepared by different W-source materials

ZHU Ertao<sup>1a</sup>, YANG Jiangao<sup>1a,1b,2</sup>, DENG Junwang<sup>2</sup>, GUO Shengda<sup>1b</sup>, TAN Xinglong<sup>2</sup>,  
DAI Yu<sup>2</sup>, ZHANG Xiang<sup>3</sup>

(1a. School of Materials and Chemical Engineering; 1b. Engineering Research Institute, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Advanced Corporation for Materials and Equipment, Changsha 410118, China; 3. State Key Laboratory for Powder Metallurgy Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Using WC-6 % Co as the basic ingredient, cobalt acetate, ultra-pure carbon, organic carbon are mixed with  $WO_{2.72}$ ,  $WO_3$ , APT and AMT, respectively. After wet milled in the inclinable rolling mill with pure water, the slurry is formed. By sufficiently stirring and then spray drying the slurry, the precursor powders are prepared. After being calcined, sieved and weighted, the precursor powders are pushed into 1 100 °C high temperature Mo wire furnace with  $H_2$  to prepare WC-6Co composite powders. The results show that the

收稿日期: 2014-08-02

**基金项目:** 国家国际科技合作专项(2011DFR50970); 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2012AA061902); 国家自然科学基金项目(51174101); 湖南省科技重大专项(2012FJ1009); 江西省钨与稀土重大科技专项(2010AZD00100); 江西省高等学校科技落地计划项目(KJLD12072)

**作者简介:** 朱二涛(1988- ), 男, 硕士研究生, 主要从事钨基粉末及硬质合金制备新技术研究, E-mail: 827731539@qq.com.

**通信作者:** 羊建高(1958- ), 男, 博士, 教授, 主要从事钨基粉末冶金及装备研究, E-mail: jiangao yang@163.com.

particle size of the WC-6Co composite powders prepared by using  $\text{WO}_{2.72}$  as raw material is 1~45  $\mu\text{m}$ , with average particle size of 23.38  $\mu\text{m}$ ; the particle sizes are 8~35  $\mu\text{m}$  with average particle size of 22.58  $\mu\text{m}$  and 1~34  $\mu\text{m}$  with average particle size of 12.81  $\mu\text{m}$ , as well as 3~45  $\mu\text{m}$  with average particle size of 17.83  $\mu\text{m}$  by using  $\text{WO}_3$ , APT and AMT as raw materials, respectively. The order of powder sphericity from good to bad is  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_{2.72}$ , AMT and APT. The order of bulk density from large to small is  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_{2.72}$ , APT, AMT. By measuring powders' BET, WC grain sizes of powders prepared by using  $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_3$ 、AP and AMT as raw materials are 400 nm, 252 nm, 255 nm, 26 nm, respectively.

**Key words:** $\text{WO}_{2.72}$ ;  $\text{WO}_3$ ; APT; AMT; spray drying; calcine; WC-6Co composite powder

机械合金化<sup>[1-2]</sup>、等离子体法<sup>[3]</sup>、化学沉淀法<sup>[4-5]</sup>、氧化-还原法<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、原位渗碳法<sup>[8-9]</sup>、原位反应法<sup>[10-11]</sup>、直接碳化法<sup>[12]</sup>等方法制备纳米 WC-Co 复合粉末存在工艺流程长、组元分布不均匀、晶粒不均匀长大、产品性能波动大、质量不易控制、生产效率低、制造成本高、难以产业化等缺点.世界各国研究者提出多种 WC-Co 复合粉的制备技术.其中,喷雾转化法是目前较为成熟和先进的方法.

美国专利<sup>[13]</sup>公开了用喷雾转化法制备纳米 WC-Co 复合粉,步骤如下:①用偏钨酸铵 $((\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 和  $\text{CoC}_{12}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  制备前驱体化合物水溶液;②将起始溶液经喷雾干燥得到非晶态的前驱体粉末;③采用  $\text{H}_2$  还原、 $\text{CO}/\text{CO}_2$  为碳源在流化床中将前驱体粉末转化为纳米 WC-Co 粉末<sup>[14-15]</sup>.

喷雾转化法具有如下优点:①钨盐、钴盐以水溶液形式混合,实现分子水平均匀分散,避免成分偏析;②化学沉淀-喷雾干燥法结合,缩短物料干燥时间,提高生产效率,便于工业化生产;③制备出的纳米尺寸钴盐包覆中空球形钨盐,粉末比表面积大,可降低还原碳化温度.

受此影响,中南大学易茂中教授以偏钨酸铵、乙酸钴、重铬酸钾和炭黑为原料,通过喷雾干燥-直接碳化法制备 WC-Co 复合粉<sup>[16]</sup>;江西理工大学羊建高教授以偏钨酸铵、醋酸钴、热解碳为原料,通过喷雾干燥-煅烧-碳化法制备 WC-Co 复合粉<sup>[17]</sup>.本文以喷雾干燥-煅烧-碳化法为基础,通过不同钨源原料喷雾干燥-煅烧-还原碳化制备 WC-Co 复合粉,以不同钨源原料制备复合粉末的形貌、性能对比,来确定制备不同形貌、性能 WC-Co 复合粉所用钨源原料的选择.

1 实 验

实验原料为市售紫钨( $\text{WO}_{2.72}$ )、黄钨( $\text{WO}_3$ )、仲

钨酸铵(APT)、偏钨酸铵(AMT),醋酸钴、超纯炭黑和有机碳.以 WC-6 %Co 为基本成分,计算原料醋酸钴,超纯炭黑、有机碳分别与  $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_3$ 、APT、AMT 配料量,称量后加入装有适量纯水的可倾斜式滚动球磨机,湿磨混匀形成料浆,然后充分搅拌,按表 1 参数在湖南顶立科技有限公司的 PGZ-50KL 喷雾干燥塔进行喷雾干燥,将喷雾干燥的前驱体粉末按表 2 参数煅烧,将煅烧粉末筛分、装舟,按表 3 参数推入通有氢气的高温钼丝炉中制备出 WC-6Co 复合粉末.

表 1 喷雾干燥制备前驱体粉末的工艺参数

| 钨源原料               | 进风温度<br>/℃ | 出风温度<br>/℃ | 给料量<br>/(mL·min <sup>-1</sup> ) | 雾化器转速<br>/(r·min <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|------------|------------|---------------------------------|----------------------------------|
| $\text{WO}_{2.72}$ | 230        | 125        | 60                              | 12 000                           |
| $\text{WO}_3$      | 230        | 131        | 75                              | 12 000                           |
| APT                | 230        | 129        | 80                              | 12 000                           |
| AMT                | 230        | 130        | 100                             | 12 000                           |

表 2 煅烧制备钨钴氧化粉末的工艺参数

| 钨源原料               | 煅烧温度<br>/℃ | 煅烧时间<br>/min | 装舟重量<br>/g | 氮气流量<br>/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|------------|--------------|------------|---------------------------------------------|
| $\text{WO}_{2.72}$ | 550        | 20           | 200        | 6.5                                         |
| $\text{WO}_3$      | 550        | 20           | 160        | 6.5                                         |
| APT                | 550        | 20           | 120        | 6.5                                         |
| AMT                | 550        | 20           | 80         | 6.5                                         |

表 3 还原碳化制备 WC-Co 复合粉末的工艺参数

| 钨源原料               | 碳化温度<br>/℃ | 碳化时间<br>/min | 装舟重量<br>/g | 氢气流量<br>/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|------------|--------------|------------|---------------------------------------------|
| $\text{WO}_{2.72}$ | 1 100      | 40           | 160        | 5.2                                         |
| $\text{WO}_3$      | 1 100      | 40           | 160        | 4.5                                         |
| APT                | 1 100      | 40           | 80         | 1.8                                         |
| AMT                | 1 100      | 40           | 80         | 1.5                                         |

利用 JSM-7001F 型扫描电子显微镜观察原料、喷雾干燥制备的前驱体粉末、前驱体粉末制备的钨钴氧化物、钨钴氧化物制备的 WC-Co 复合粉末形貌;用 D/max 2550VB 18 kW 转靶 X 射线衍射仪对

WC-Co 复合粉进行物相分析;采用 MICRO-PLUS 型激光粒度仪分析 WC-Co 复合粉末的粒度分布;用 PL4-1 型粉末松装密度仪测量粉末的松装密度;霍尔流速计测量粉末流动性;Quantachrome Monosorb 直读式比表面积分析仪测 WC-Co 复合粉末的比表面积;气体容量法检测 WC-Co 复合粉末总的碳含量;101 型钢铁定碳仪测 WC-Co 复合粉末游离碳含量;EDTA 滴定法测 WC-Co 复合粉的钴含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 喷雾干燥制备前驱体粉末的形貌

图1 为不同钨源原料.图 1 (a) $\text{WO}_{2.72}$ :结构为针状或棒状晶粒组成的疏松颗粒团,柱晶为  $\Phi < 100 \text{ nm}$ ,长约  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ,类似 APT、 $\text{WO}_3$ ;图 1(b) $\text{WO}_3$ :结构为实心球形颗粒,颗粒粒度  $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ,黄色粉末;图 1(c) APT:结构为树枝状单晶体,白色粉末;图 1(d) AMT:水溶性的白色结晶粉末.

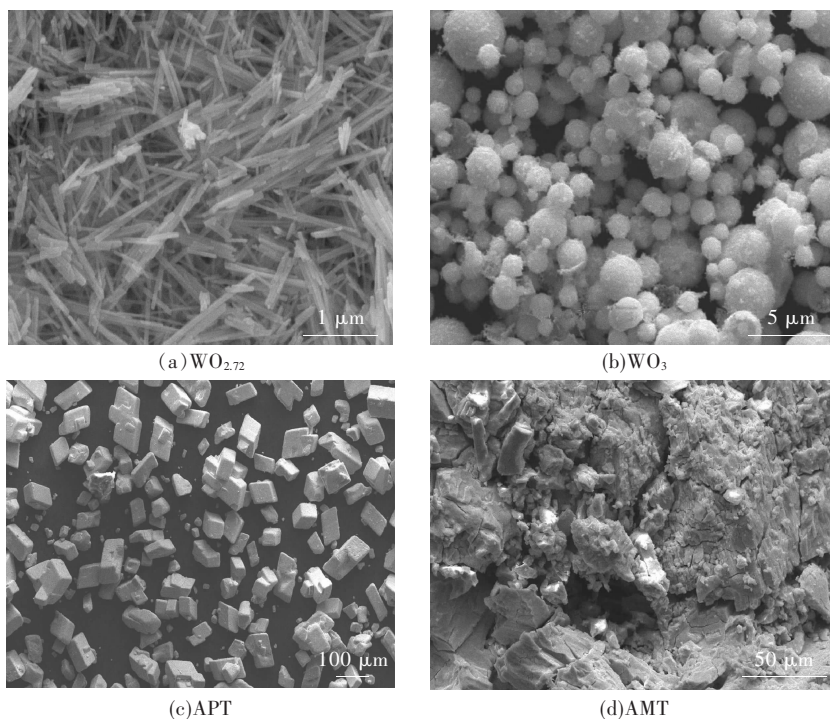


图 1 不同钨源原料的 SEM 像

图 2 为喷雾干燥不同钨源原料制备前驱体粉末的 SEM 像,可以看出:经喷雾干燥获得表面密实、球形度好的中空型颗粒.其中,球壳厚度、球形度由好到差顺序为: $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_3$ 、APT、AMT;粉末颗粒粒度按由大到小顺序为:AMT、 $\text{WO}_{2.72}$ 、APT、 $\text{WO}_3$ ,粒度均匀性由好到差顺序为:APT、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、AMT;表面光滑度由光滑到毛糙顺序为: $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、AMT、APT;粉末导电性由好到差顺序为: $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、APT、AMT.

表 4 为不同钨源原料制备复合粉的松装密度,可以看出:原料中粉末松装密度按由大到小顺序为: $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_3$ 、APT、AMT;喷雾干燥制备粉末松装密度由大到小顺序为: $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、APT、AMT.

表 5 为不同钨源原料制备复合粉的流动性,可以看出:喷雾干燥制备粉末流动性按由好到差顺序

为: $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_3$ 、APT、AMT.

综上所述,喷雾干燥中不同钨源原料制备粉末的结构、性能差别大,钨源原料的松装密度越大,喷雾干燥制备粉末球壳厚度越厚、球形度越好.水溶性 AMT 制备前驱体粉末颗粒大、球壳薄、球形度差、颗粒均匀性差、导电性差.球形  $\text{WO}_3$  喷雾干燥过程中析出、沉积保持原有球形粒子特性,制备前驱体粉末表面光滑、流动性好.树枝状 APT 原料单晶粒度均匀,喷雾干燥制备前驱体粉末粒度均匀、表面粗糙、多孔,表面形貌遗传 APT 的形貌.

### 2.2 煅烧制备钨钴氧化物粉末的形貌

图 3 为煅烧不同钨源原料的前驱体粉末制备钨钴氧化钨粉末的 SEM 像,可以看出:喷雾干燥制备前驱体粉末大颗粒与小颗粒在结晶水的作用下相互黏接,经煅烧脱水、除铵使粉末颗粒轮廓清晰,

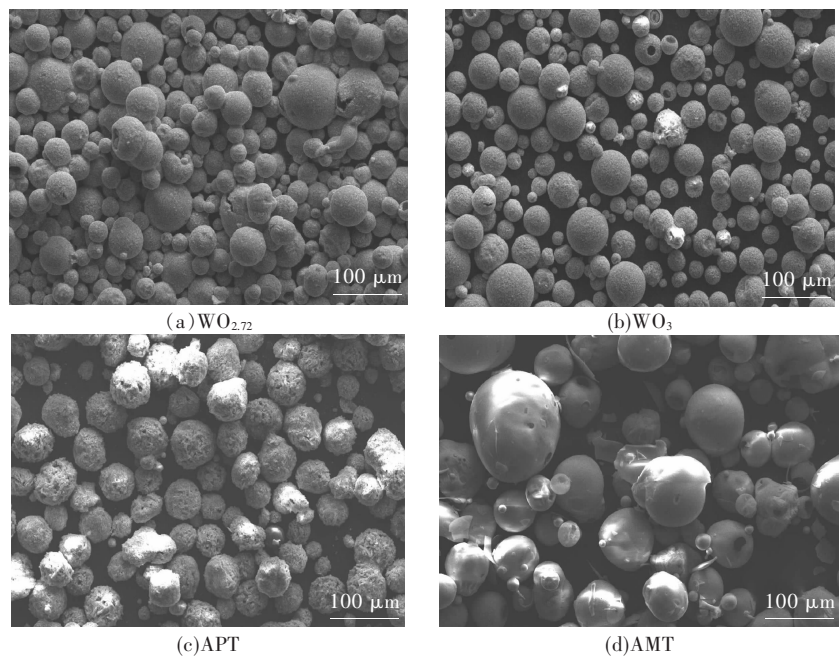


图 2 喷雾干燥不同钨源原料制备前驱体粉末的 SEM 像

表 4 不同钨源原料制备复合粉的松装密度

| 钨源原料        | 原料<br>松装密度 $/(g \cdot cm^{-3})$ | 喷雾干燥制备粉末<br>松装密度 $/(g \cdot cm^{-3})$ | 煅烧制备粉末<br>松装密度 $/(g \cdot cm^{-3})$ | 还原碳化制备粉末<br>松装密度 $/(g \cdot cm^{-3})$ |
|-------------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| $WO_{2.72}$ | 7.96                            | 1.420                                 | 1.50                                | 2.18                                  |
| $WO_3$      | 7.04                            | 1.440                                 | 1.52                                | 2.20                                  |
| APT         | 2.16                            | 0.987                                 | 1.24                                | 1.57                                  |
| AMT         | 2.08                            | 0.450                                 | 0.93                                | 1.16                                  |

表 5 不同钨源原料制备复合粉的流动性

| 钨源原料        | 喷雾干燥制备粉末<br>流动性 $/(s \cdot 50^{-1} g^{-1})$ | 煅烧制备粉末<br>流动性 $/(s \cdot 50^{-1} g^{-1})$ | 还原碳化制备粉末<br>流动性 $/(s \cdot 50^{-1} g^{-1})$ |
|-------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $WO_{2.72}$ | 75                                          | 60                                        | 50                                          |
| $WO_3$      | 90                                          | 75                                        | 65                                          |
| APT         | 150                                         | 125                                       | 90                                          |
| AMT         | 180                                         | 150                                       | 100                                         |

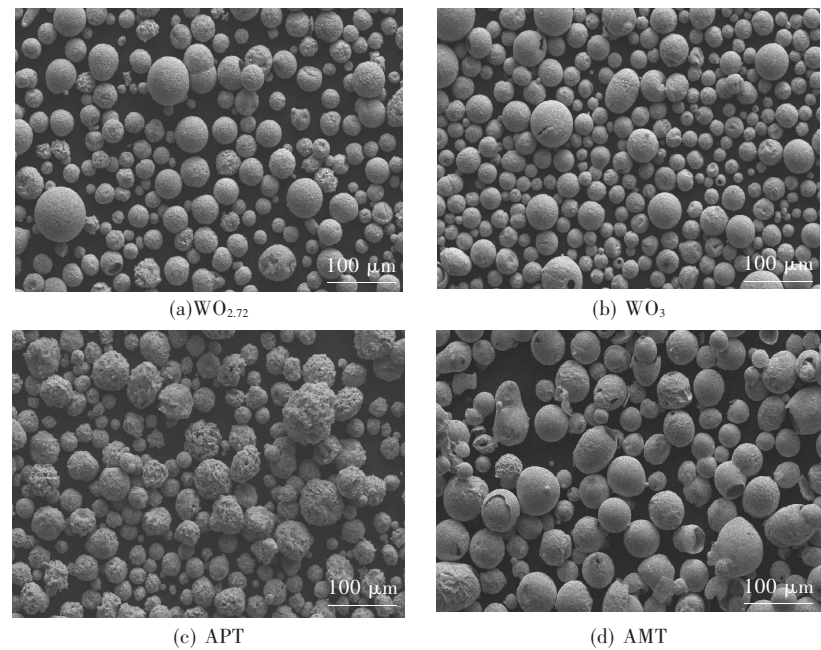


图 3 煅烧不同钨源原料的前驱体粉末制备钨钴氧化钨粉末的 SEM 像

颗粒收缩. 煅烧制备钨钴氧化物粉末形貌遗传前驱体粉末形貌, 球形度、球壳厚度由好到差顺序为:  $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_3$ 、APT、AMT; 粉末颗粒粒度由大到小顺序为: AMT、APT、 $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_3$ , 粒度均匀性由好到差顺序为: AMT、APT、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ ; 表面光滑度由光滑到毛糙顺序为:  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、AMT、APT; 导电性由好到差顺序为:  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、AMT、APT.

以  $\text{WO}_{2.72}$  为原料制备的前驱体粉末经煅烧制备出钨钴氧化物粉末, 表面结晶水蒸发, 颗粒分散, 颗粒收缩. 以 APT 为原料制备前驱体粉末存在多孔、表面粗糙, 煅烧过程中结晶水蒸发速率快, 颗粒收缩量小, 因此, 制备前驱体粉末粒度  $\text{WO}_{2.72}$  球形度比 APT 好. 水溶性 AMT 煅烧, 表面脱水、脱氢及得到氧化钨、氧化钴失重比 APT 多且喷雾干燥 AMT 制备前驱体粉末颗粒大、表面多孔、比表面积大、表面畸变能高, 因此, 煅烧制备钨钴氧化物粉末粒度均匀性、粉末导电性 AMT 比 APT 导电性好.

表 4 为不同钨源原料制备复合粉的松装密度, 可以看出: 煅烧制备粉末松装密度由大到小顺序为  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、APT、AMT.

表 5 为不同钨源原料制备复合粉的流动性, 可以看出: 煅烧制备粉末流动性由好到差顺序为  $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_3$ 、APT、AMT.

从图 3、表 4、表 5 结果发现, 粉末流动性取决

于前驱体粉末的流动性、颗粒度. 相同原料粉末粒度越大, 松装密度越大; 不同原料, 松装密度越大、粒度越粗, 粉末流动性越好. 但原料粉末的松装密度比粉末粒度对流动性影响大, 如  $\text{WO}_{2.72}$ 、AMT. 一般粉末松装密度与流动性成正比, 如 APT 松装密度大于 AMT 松装密度、APT 流动性好于 AMT 的流动性. 但煅烧  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$  制备粉末松装密度与流动性成反比, 如  $\text{WO}_3$  松装密度比  $\text{WO}_{2.72}$  松装密度大,  $\text{WO}_3$  流动性却比  $\text{WO}_{2.72}$  流动性好. 研究发现粉末流动性受球壳厚度、球形度、颗粒粒度、粒度均匀性的影响. 煅烧  $\text{WO}_3$  制备钨钴氧化物粉末表面光滑、球形度好、颗粒均匀且粒度粗, 而  $\text{WO}_{2.72}$  制备粉末表面粗糙、粒度均匀性差. 因此, 原料粉末的松装密度相差不大, 粉末流动性取决于粉末球形度、光滑度、粒度均匀性、颗粒大小.

### 2.3 还原碳化制备 WC-Co 复合粉的形貌

图 4 为  $\text{WO}_{2.72}$  原料还原碳化制备 WC-Co 复合粉的 SEM 像, 图 5 为不同钨源原料制备 WC-Co 复合粉的激光粒度分布图, 表 6 为 1 100 °C 制备 WC-Co 复合粉末的粒度分布结果, 可以看出: 还原碳化后粉末粒度收缩, 粉末粒度在 1~45  $\mu\text{m}$ , 平均粒度为 23.38  $\mu\text{m}$ . 粉末球形度好, 粒度分布窄, 表面光滑, 晶粒度为 350 nm 左右, 钴相均匀包覆在 WC 晶粒周围<sup>[18]</sup>, 形成烧结颈, 晶粒合金化.

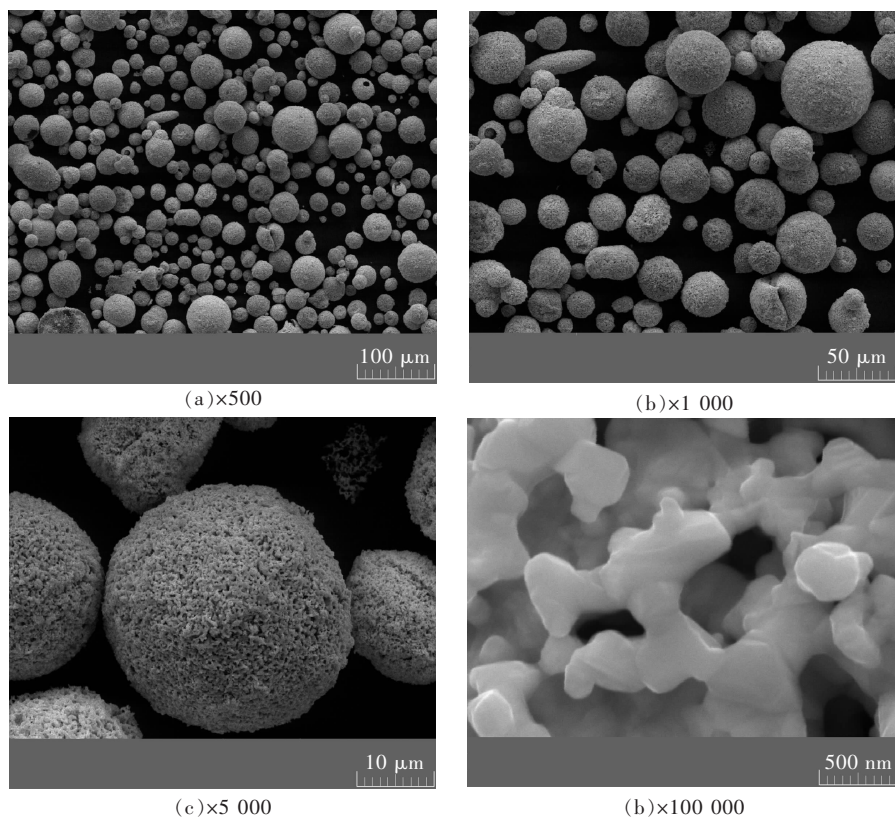


图 4  $\text{WO}_{2.72}$  为原料还原碳化制备 WC-Co 复合粉的 SEM 像

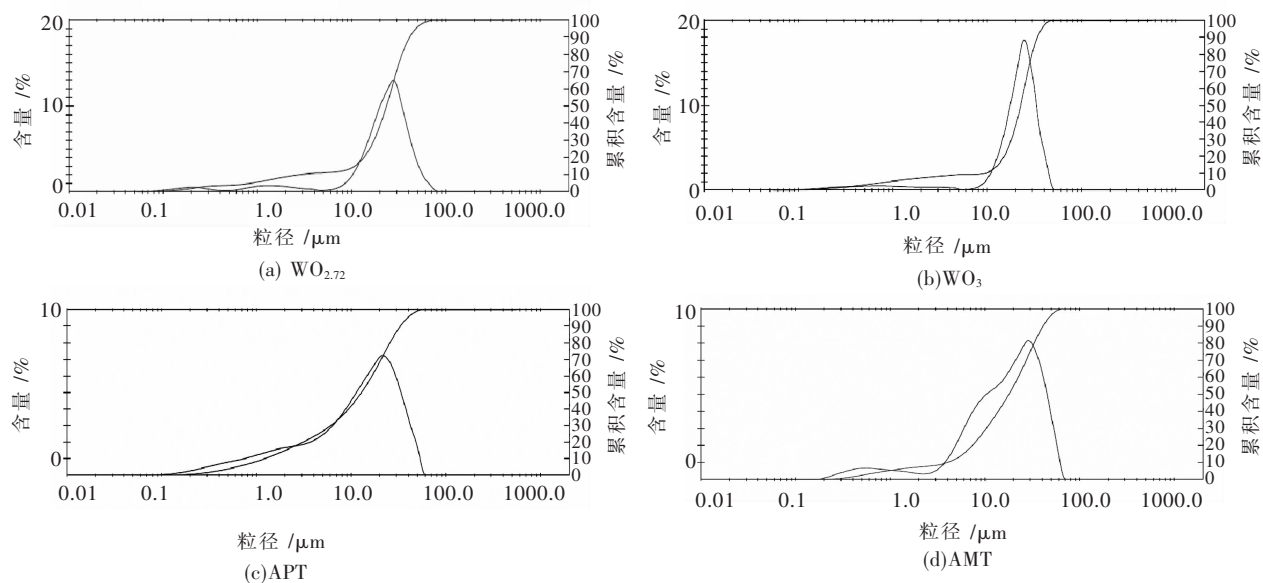


图 5 不同钨源原料制备 WC-Co 复合粉的激光粒度分布情况

表 6 1 100 °C制备 WC-Co 复合粉末的粒度分布结果

| 钨源原料               | $D_s/\mu\text{m}$ | $D_v/\mu\text{m}$ | $D_{10}/\mu\text{m}$ | $D_{50}/\mu\text{m}$ | $D_{90}/\mu\text{m}$ |
|--------------------|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| WO <sub>2.72</sub> | 3.13              | 23.93             | 2.73                 | 23.38                | 41.17                |
| WO <sub>3</sub>    | 4.46              | 21.93             | 9.33                 | 22.58                | 33.81                |
| APT                | 2.89              | 15.18             | 1.21                 | 12.81                | 32.98                |
| AMT                | 4.95              | 20.40             | 4.00                 | 17.83                | 41.00                |

图 6 为 WO<sub>3</sub> 原料还原碳化制备 WC-Co 复合粉的 SEM 像,结合图 5 的 WC-Co 复合粉的激光粒度

分布图、表 6 粒度分布结果,可以看出:粉末颗粒缩小,粉末粒度在 8~35 μm,平均粒度为 22.58 μm.从粒径分布 D<sub>50</sub>、D<sub>90</sub> 结果对比,WO<sub>3</sub> 粒度分布比 WO<sub>2.72</sub> 粒度分布窄.从球形度、表面光滑度对比,WO<sub>3</sub> 比 WO<sub>2.72</sub> 球形度、表面光滑度更好.从高倍 SEM 可以看出:粉末形成烧结颈,晶粒合金化,WC 晶粒尺寸为 200 nm 左右,长条型 WC-Co 晶粒由许多细小晶粒烧结长大而成.

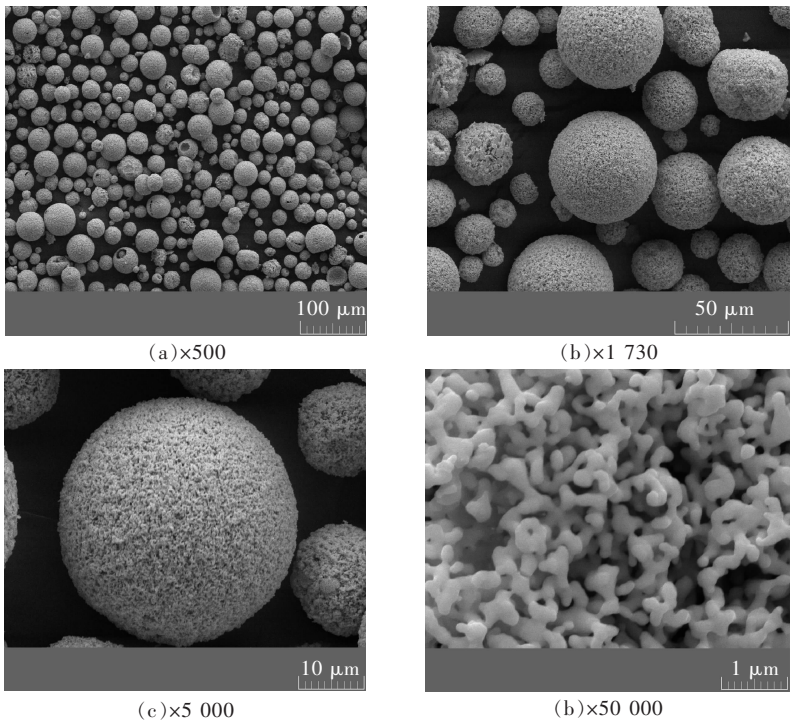


图 6 WO<sub>3</sub> 为原料还原碳化制备 WC-Co 复合粉的 SEM 像

图 7 为 APT 原料还原碳化制备 WC-Co 复合粉的 SEM 图,结合图 5、表 6 可以看出:粉末粒度在

1~34 μm,平均粒度为 12.81 μm,对比 WO<sub>3</sub>、WO<sub>2.72</sub> 粉末平均粒度最小,粉末表面毛糙,孔洞、粒度分布

不均,表面遗传 APT 层片状形貌,WC 晶粒团聚程度比  $WO_3$ 、 $WO_{2.72}$  小.由表 4、表 5、表 6 结果可知:不

同原料,粉末松装密度越大、颗粒越大、粒度分布越窄,粉末流动性越好.

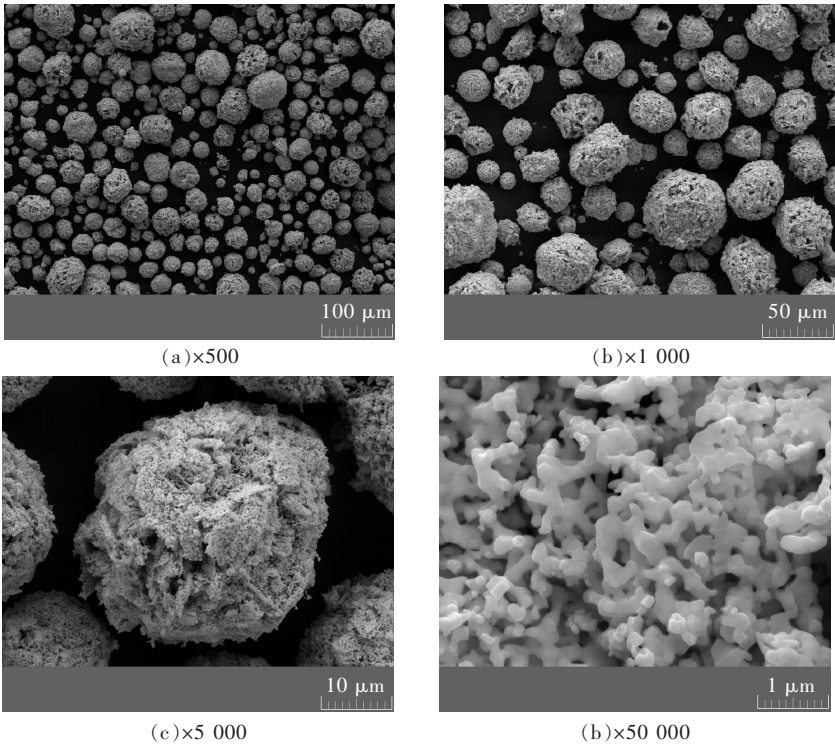


图 7 APT 为原料还原碳化制备 WC-Co 复合粉的 SEM 像

图 8 为 AMT 原料还原碳化制备 WC-Co 复合粉的 SEM 像,结合图 5、表 6 可以看出:粉末粒度在 3~45  $\mu m$ ,平均粒度为 17.83  $\mu m$ ,粒度分布不均,粒度分布较宽.粉末球形度差,部分球壳破碎,表

面光滑,晶粒均匀,晶粒无异常长大 WC 晶粒尺寸保持在 100 nm 左右,Co 相均匀包覆 WC 晶粒周围,局部出现 WC 晶粒团聚,形成烧结颈,晶粒合金化.

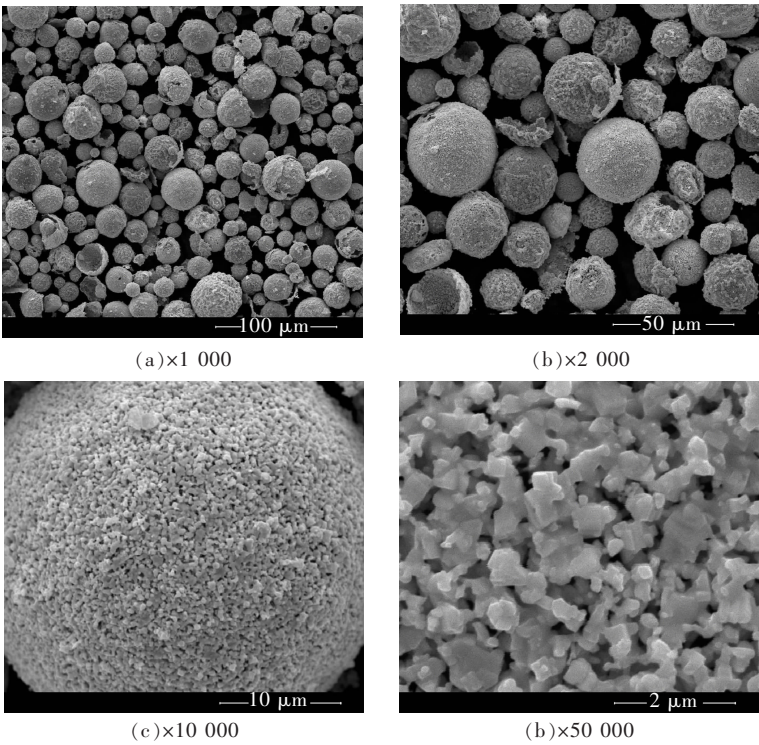


图 8 AMT 为原料还原碳化制备 WC-Co 复合粉的 SEM 像

粉末形成烧结颈原因:①喷雾干燥为纳米级粒子均匀分散提供条件;②粉末形状始终保持中空、球形、表面多孔;③水溶性钴盐均匀包覆 WC 晶粒上, $H_2$  还原碳化时,被还原的钴金属降低碳化温度,起催化作用.因此,粉末在低温还原碳化时形成烧结颈,晶粒合金化.

从表 4 复合粉的松装密度,可以看出:还原碳化制备 WC-Co 复合粉松装密度由大到小顺序为  $WO_3$ 、 $WO_{2.72}$ 、APT、AMT.

从表 5 复合粉的流动性,可以看出:还原碳化制备 WC-Co 复合粉流动性由好到差顺序为  $WO_{2.72}$ 、 $WO_3$ 、APT、AMT.

从表 4、表 5 结果可以看出:WC-Co 复合粉末的松装密度、流动性遗传于喷雾干燥粉末的特性,喷雾干燥粉末松装密度、流动性取决于原料粉末的松装密度、结构、化学物理特性.因此,原料粉末性质决定 WC-Co 复合粉末的结构、性能及成分.

从图 5 不同钨源原料制备 WC-Co 复合粉的激光粒度分布图,横坐标为粉末粒度、纵坐标为累计出现概率及表 6 激光粒度分布结果,从  $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{90}$  粉末粒度的颗粒大小、均匀性、粒度分布图,可以看出: $WO_3$  制备粉末粒度分布窄、粒度均匀,粒度均匀性由好到差顺序为  $WO_3$ 、 $WO_{2.72}$ 、APT、AMT.

## 2.4 还原碳化制备 WC-Co 复合粉的性能

表 7 为 1 100  $^{\circ}C$  还原碳化制备 WC-Co 复合粉末的比表面积 (BET) 检测结果,从表 7 中可知以  $WO_{2.72}$ 、 $WO_3$ 、APT、AMT 为原料制备的 WC-Co 复合粉末 BET 分别为  $1.02\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.62\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.6\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $15.87\text{ m}^2/\text{g}$ .由于粉末晶粒合金化,大的晶粒可能包含许多小的晶粒,SEM 放大更高倍数难以表征晶粒大小.因此,将比表面积结果换算复合粉末的一次晶粒粒度,有利佐证晶粒大小<sup>[9]</sup>,由公式  $D=6/\rho \times S_{\text{BET}}$ ,其中  $\rho$  为粉末真密度,WC-Co 复合粉末取  $14.7\text{ g}/\text{cm}^3$ ;  $S_{\text{BET}}$  为复合粉末的比表面积,换算成 WC 晶粒尺寸  $WO_{2.72}$  制备粉末晶粒度为 400 nm,  $WO_3$  为 252 nm, APT 为 255 nm, AMT 为 26 nm. 由 1 100  $^{\circ}C$  不同原料粉末 SEM、BET 的结果可知:WC 晶粒用 SEM、BET 表征结果相差不大,但 AMT 结果相差很大,SEM 观察晶粒尺寸为 50~150 nm,而采用 BET 测试换算得到粉末晶粒尺寸为 26 nm,导致这种差异原因在于粉末颗粒大、球壳厚度薄,固体表面被单分子层  $N_2$  吸附所需气体的体积( $V_m$ )大,相同体积 AMT 制备 WC-Co 复合粉粉末的松装密度小,测量时粉末的质量( $W$ )轻,利用单点吸附法比表面计算式  $S=4.36\text{ }V_m/W$ ,计算粉末的比表面积大.但从 SEM 图观

测几种原料制备粉末的 WC 晶粒,可以看出:以水溶性 AMT 为原料制备的 WC-Co 复合粉的晶粒为 100 nm 左右.

表 7 1 100  $^{\circ}C$  制备 WC-Co 复合粉的比表面积检测结果

| 钨源原料        | SEM / $\mu\text{m}$ | $S_{\text{BET}} /(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | $D / \mu\text{m}$ |
|-------------|---------------------|----------------------------------------------------|-------------------|
| $WO_{2.72}$ | 0.35                | 1.02                                               | 0.400             |
| $WO_3$      | 0.2~0.3             | 1.62                                               | 0.252             |
| APT         | 0.2~0.3             | 1.60                                               | 0.255             |
| AMT         | 0.1~0.2             | 15.87                                              | 0.026             |

表 8 为 1 100  $^{\circ}C$  制备 WC-Co 复合粉的性能检测结果,不同原料粉末制备 WC-Co 复合粉,粉末中 WC 化合碳达标 (5.76 %).不同原料制备 WC-Co 复合粉中钴含量相差不大,源于采用水溶性 Co 源,降低成分偏析,Co 相均匀包覆 WC 粒子周围.从粉末游离碳含量来看,采用水溶 AMT 为原料制备粉末游离碳低,游离碳的控制受气体流量、温度、时间和装舟量等控制,但原料对粉末结构的影响,最终影响粉末的性能.

表 8 1 100  $^{\circ}C$  制备 WC-Co 复合粉的性能检测结果

| 钨源原料        | 总碳含量 /% | 游离碳含量 /% | 氧含量 /% | 钴含量 /% |
|-------------|---------|----------|--------|--------|
| $WO_{2.72}$ | 5.84    | 0.08     | 0.10   | 6.03   |
| $WO_3$      | 5.90    | 0.10     | 0.08   | 5.96   |
| APT         | 5.84    | 0.06     | 0.12   | 6.02   |
| AMT         | 5.78    | 0.02     | 0.18   | 6.02   |

图 9 为不同钨源原料制备 WC-Co 复合粉的 X 射线衍射结果,从粉末物相来看,不同钨源原料都能制备出物相单一 (WC 相、Co 相)、无缺碳相 ( $\eta$  相) 粉末.衍射峰强度由强到弱顺序为:AMT、APT、 $WO_3$ 、 $WO_{2.72}$ ,由此可知 AMT 制备粉末半高宽窄,强度高,粉末 WC 晶粒度小.

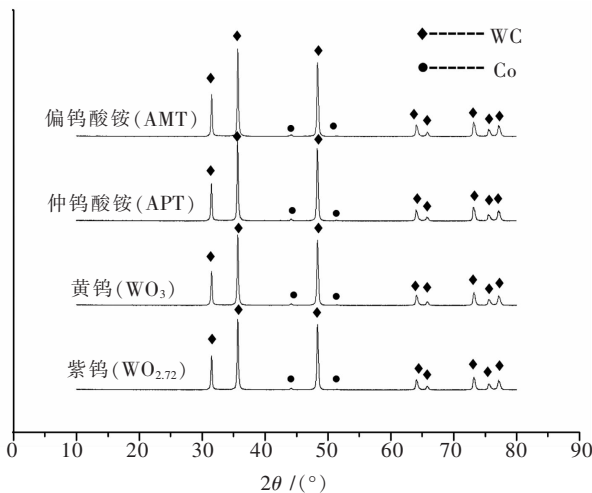


图 9 不同钨源原料制备 WC-Co 复合粉的 X 射线衍射结果

综上所述,以水溶性 AMT 为原料制备 WC-Co 复合粉粉末球形度差、中空球壳薄、易球磨破碎、WC 晶粒为 100 nm,主要应用于超细/纳米硬质合金.而以难溶氧化钨( $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、APT)为原料制备粉末球形度好,以球形  $\text{WO}_3$  为原料制备粉末的松装密度大、流动性好,颗粒尺寸在 8~35  $\mu\text{m}$ ,平均粒度为 22.58  $\mu\text{m}$ ,具有 WC-Co 热喷涂粉末特性,用于表面热喷涂涂层.

### 3 结 论

1) WC-Co 复合粉末的松装密度、流动性遗传于喷雾干燥粉末的特性,喷雾干燥粉末松装密度、流动性取决于原料粉末的松装密度、结构、化学物理特性.因此,原料粉末性质决定 WC-Co 复合粉末的结构、性能及成分.

2)  $\text{WO}_{2.72}$  原料制备 WC-Co 复合粉,粉末粒度在 1~45  $\mu\text{m}$ ,平均粒度为 23.38  $\mu\text{m}$ ;  $\text{WO}_3$  原料制备 WC-Co 复合粉,粉末粒度在 8~35  $\mu\text{m}$ ,平均粒度为 22.58  $\mu\text{m}$ ; APT 原料制备 WC-Co 复合粉,粉末粒度在 1~34  $\mu\text{m}$ ,平均粒度为 12.81  $\mu\text{m}$ ; AMT 原料制备 WC-Co 复合粉,粉末粒度在 3~45  $\mu\text{m}$ ,平均粒度为 17.83  $\mu\text{m}$ ; 制备 WC-Co 复合粉的松装密度由大到小顺序为:  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、APT、AMT; 粉末流动性由好到差顺序为:  $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_3$ 、APT、AMT.

3) 以  $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_3$ 、APT、AMT 为原料制备 WC-Co 复合粉末 BET 分别为 1.02  $\text{m}^2/\text{g}$ 、1.62  $\text{m}^2/\text{g}$ 、1.6  $\text{m}^2/\text{g}$  和 15.87  $\text{m}^2/\text{g}$  换算成 WC 晶粒尺寸  $\text{WO}_{2.72}$  制备粉末晶粒度为 400 nm,  $\text{WO}_3$  为 252 nm, APT 为 255 nm 和 AMT 为 26 nm.粉末中 WC 化合碳含量达标(5.76 %),钴含量相差不大,水溶性 AMT 为原料制备粉末游离碳低;不同钨源原料制备出物相单一(WC 相、Co 相)、无缺碳相( $\eta$  相)粉末,AMT 制备粉末半高宽窄,强度高,WC 晶粒小.

4) 以水溶性 AMT 为原料制备 WC-Co 复合粉粉末球形度差、中空球壳薄、易球磨破碎、WC 晶粒为 100 nm,主要应用于超细/纳米硬质合金.而以难溶氧化钨( $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、APT)为原料制备粉末球形度好,以球形  $\text{WO}_3$  为原料制备粉末的松装密度大、流动性好,颗粒尺寸在 8~35  $\mu\text{m}$ ,平均粒度为 22.58  $\mu\text{m}$ ,具有 WC-Co 热喷涂粉末特性,用于表面热喷涂涂层.

### 参考文献:

- [1] 张武装,刘咏,黄伯云.纳米晶 WC-Co 硬质合金的研究现状[J].材料导报,2007,21(2):79-82.
- [2] 张凤林,崔晓龙,朱敏,等.高能球磨制备纳米 WC-Co 复合粉末及其 SPS 烧结[J].硬质合金,2007,24(2):80-83.
- [3] Fan Y S, Lei F, Xian J D, et al. Preparation of nanosize WC-Co composite powders by plasma[J]. Journal of Materials Science Letters, 1996,15(24):2184-2187.
- [4] 曹立宏,欧阳世翕.硬质合金 WC-Co 超细粉末的制备研究[J].硅酸盐学报,1996,24(5):604-608.
- [5] 徐志花,马淳安,甘永平.超细碳化钨及其复合粉末的制备[J].化学通报,2003(8):544-548.
- [6] 羊建高,谭敦强,陈颖.硬质合金[M].长沙:中南大学出版社,2012:138-140.
- [7] 张伟. WC-Co 硬质合金纳米前驱粉的制备[D].北京:北京工业大学,2006:5-6.
- [8] Zhou Y T, Manthiram A. A new route for the synthesis of tungsten carbide-cobalt nanocomposite[J]. Journal of American Ceramic Society,1994,77(10):2777-2778.
- [9] Zhou Y T, Manthiram A. Influence of processing parameters on the formation of WC-Co nanocomposite powder using a polymer as carbon source[J]. Composite Part B,1996,27B(5):407-413.
- [10] 张久兴,宋晓艳,刘文彬.一种简单快速的超细 WC-Co 复合粉的制备方法:中国,CN1986124A[P].2007-06-26.
- [11] 魏崇斌,宋晓艳,赵世贤,等.超细 WC-Co 复合粉的原位反应合成及烧结致密化[J].粉末冶金材料科学与工程,2010,15(2):145-150.
- [12] Zawrah M F. Synthesis and characterization of WC-Co nanocomposites by novel chemical method[J]. Ceramics International, 2007, 33(2):155-161.
- [13] McCandlish L E, Kear B H, Bhatla Swarnjeet. Spray conversion process for the production of nanophase composite powders[P]. World Patent, W091/07244, 1991-05-30; USA Patent, US5352269, 1994-10-04.
- [14] Kear B K, McCandlish L E. Chemical processing and properties of nanostructured WC-Co materials[J]. Nanostructured Materials, 1993,3(1/2/3/4/5/6):19-30.
- [15] McCandlish L E, Polizzotti R S. Control of composition and microstructure in the Co-W-C system using chemical synthetic techniques[J]. Solid State Ionics,1989,32/33:795-801.
- [16] 汤昌仁,易茂中,谭兴龙.喷雾干燥-直接碳化法制备 WC-Co 复合粉末[J].粉末冶金技术,2010,28(4):279-283.
- [17] 羊建高,吕健,朱二涛,等.连续还原碳化法制备纳米 WC-Co 复合粉研究[J].有色金属材料与工程,2013,4(5):23-27.
- [18] 朱二涛,羊建高,邓军旺,等.紫钨喷雾干燥-直接碳化法制备纳米 WC-Co 复合粉[J].中国钨业,2014,29(4):21-26.
- [19] Andreas B, Burghard Z. Production and characterization of ultrafine WC powders[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,2002,20:23-30.