

# WC-Co 复合粉形貌遗传特性及粒度分布研究

郭圣达<sup>1,2</sup>, 羊建高<sup>1,2,3</sup>, 朱二涛<sup>1</sup>, 陈 颢<sup>2</sup>, 吕 健<sup>1</sup>

(1. 江西理工大学, 江西 赣州 341000)

(2. 钨资源高效开发及应用技术教育部工程研究中心, 江西 赣州 341000)

(3. 湖南顶立科技有限公司, 湖南 长沙 410111)

**摘 要:** 以偏钨酸铵、可溶钴盐、有机碳为原料, 经喷雾转化、煅烧、低温还原碳化制备 WC-Co 复合粉。对前驱体、复合粉物相组成、WC 晶粒度、微观形貌、平均粒度及分布进行研究。结果表明: 复合粉由 WC 和 Co 两相组成, WC 晶粒度约为 60 nm; 前驱体粉末呈空壳球形结构, 部分颗粒破裂; 经煅烧后, 形貌未发生明显变化; 再经还原碳化处理, 颗粒表面产生大量孔隙, 形貌与前驱体相似, 具有很好的形貌结构遗传特性; 复合粉平均粒度比前驱体略有减小且粒度分布更窄; 溶液浓度、给料速度越大, 离心转速越小, 则平均粒度越大; 进气温度对粒度影响很小。

**关键词:** 钨钴前驱体粉末; WC-Co 复合粉; 形貌遗传特性; 空壳球形结构; 粒度分布

中图法分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1330-05

在钨粉末冶金及表面强化领域, 粉末粒度组成和颗粒形貌在很大程度上影响着粉体材料的综合性能, 比如, 为保证等离子喷涂和高速火焰喷涂的涂层质量, 喷涂粉体的粒度分布要窄, 以使得熔融的颗粒在到达基体时处于基本相同的状态, 否则, 太粗的颗粒在到达基体时处于固态, 而太细的颗粒则早已熔融蒸发; 另外, 为了实现均匀送粉, 则要求粉体形貌呈球形, 以具有优良的流动性。球形纳米结构 WC-Co 复合粉末因其极佳的流动性、耐磨、耐蚀等性能, 被广泛应用于硬质合金材料制备、耐磨耐蚀表面强化、表面贴装等新型结构材料领域<sup>[1-7]</sup>。

目前, 颗粒形貌、粒度可控的  $WO_3$ 、WC、WC-Co 复合粉末的研制已成为世界钨粉末冶金技术领域的一个研究热点方向。国内外众多学者对此进行了研究。制备方法主要有喷雾转化法 (SCP)、液相还原法、氧化还原法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、原位渗碳法、高能球磨法等<sup>[1-3,8-13]</sup>。

SCP 法基本流程是将预先制备的溶液, 经喷雾干燥, 水分在很短的时间内迅速蒸发, 最后形成物理化学性质较为均一的前驱体粉末。本研究以偏钨酸铵 (AMT)、可溶性钴盐、有机碳为原料, 采用 SCP 法, 结合连续低温还原碳化技术, 通过对喷雾、还原碳化工艺的控制, 成功制备出纳米球形结构 WC-Co 复合粉末;

并且研究了喷雾转化过程中, 溶液浓度、给料速度、进气温度、离心转速对粉末颗粒形貌遗传特性、粒度分布的影响。

## 1 实 验

原材料为 AMT ( $WO_3$  质量分数 $\geq 92\%$ )、可溶性钴盐 (Co 质量分数 $\geq 25\%$ ) 及超纯有机碳。实验设备如喷雾干燥机、连续式还原碳化钨丝炉等由湖南顶立科技有限公司提供。

以 AMT、可溶性钴盐及超纯有机碳为原材料, 按 WC-6%Co (质量分数) 成分比配制出钨钴混合溶液, 然后在喷雾干燥机上制备钨钴前驱体粉末, 在  $N_2$  气氛保护下煅烧, 最后采用连续低温还原碳化方法制备出 WC-Co 复合粉末。

对煅烧、还原碳化采用固定的工艺参数: 煅烧温度为  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 通  $N_2$  保护; 还原碳化温度为  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , 时间 60 min, 全程通  $H_2$ ; 分别研究溶液浓度、给料速度、进气温度、离心转速 4 个因素对复合粉末颗粒平均粒度的影响。分别设置溶液浓度 (质量分数) 为 50%、60% 和 70%; 给料速度为 1000、1500 和 2000 mL/min; 进气温度分别为 200、220 和  $240\text{ }^\circ\text{C}$ ; 离心转速分别为 10 000、11 000 和 12 000 r/min。

用 JSM-7001F 型场发射扫描电镜对复合粉进行形

收稿日期: 2015-05-10

基金项目: 国家国际合作专项 (2011DFR50970); 国家自然科学基金 (51161008, 51174101); 湖南省科技重大专项 (2012FJ1009); 江西省教育厅项目 (GJJ14414, GJJ14415); 江西理工大学校级重点资助项目 (NSFJ2015-K18)

作者简介: 郭圣达, 男, 1983 年生, 硕士, 讲师, 江西理工大学工程研究院, 江西 赣州 341000, 电话: 0797-8312705, E-mail: enga@163.com

貌观察,用 D/max 2550VB 型 18 kW 转靶 X 射线衍射仪分析物相组成及 WC 晶粒度,用 BT-9300ST 型激光粒度分析仪分析粉末粒度。

## 2 结果与分析

### 2.1 前驱体粉末微观形貌

溶液经喷雾转化后制得的前驱体粉末微观形貌如图 1 所示。从图中可以看出,喷雾转化制备的前驱体粉末外观大多呈球形,但有较多破裂现象。从破裂的颗粒中可以看出,前驱体粉末颗粒的内部是空心的,呈空壳球形结构。

分析认为,溶液在喷雾干燥机中经高速离心雾化,分散成众多细小液滴,小液滴在离心力、重力和表面张力的共同作用下,逐渐收缩为球形,同时与热气流接触,表面水分迅速蒸发逸出,钨、钴金属盐析出形成壳层;同时在表面张力的作用下,液滴内部会形成一个由液滴中心向外层迁移的补偿流,补偿到表面壳层溶液中的水份持续被蒸发出去,金属盐不断沉积至表层导致壳层厚度增加<sup>[14]</sup>。

部分前驱体粉末颗粒存在破裂现象。分析认为,这是液滴在蒸发过程中,由于热气流温度较高,液滴除了表面的水分会发生蒸发外,内部水分也发生气化。由于内部气体散发速率很慢,随着气化的不断进行,导致内部气体压力不断增加,当外壳承受不住内部气体压力时,便会发生破裂现象<sup>[15,16]</sup>。图 2a、2b 显示的是进气温度分别为 200 和 240 °C 时前驱体粉末的微观形貌照片。从图 2 可以看出,200 °C 下制备的粉末颗粒破裂较 240 °C 时的少,说明进气温度越高,液滴水分蒸发的越快,导致内部压力增大,壳体也就越容易破裂。

### 2.2 煅烧后粉末微观形貌

将喷雾转化制得的钨钴前驱体粉末在 550 °C,通 N<sub>2</sub> 保护气氛下进行煅烧,制得煅烧后的粉末,微观形貌如图 3 所示。从图 3 和图 1 对比可以看出,煅烧后粉末的形貌与煅烧前的几乎没有变化,仍然保持球形结构。

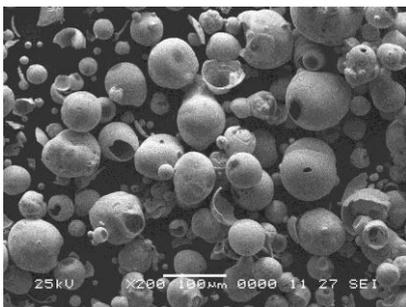


图 1 钨钴前驱体粉末的 SEM 形貌

Fig.1 SEM image of tungsten-cobalt precursor powder

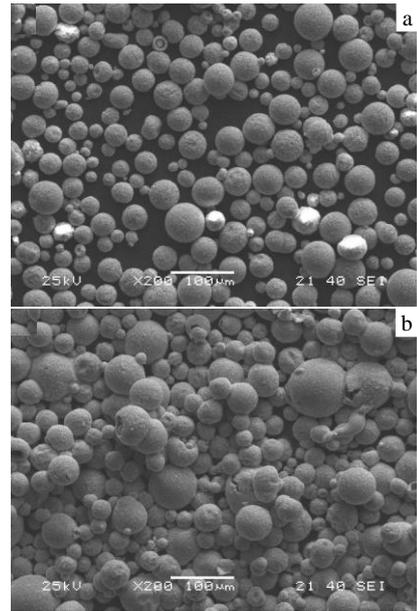


图 2 前驱体的破裂现象

Fig.2 SEM images of broken precursor powder with different inlet temperatures: (a) 200 °C and (b) 240 °C

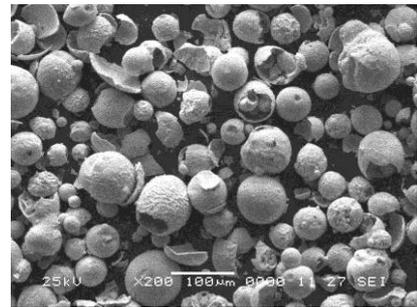


图 3 煅烧后前驱体粉末形貌

Fig.3 SEM image of precursor powder after calcination

喷雾制得的前驱体粉末富含结晶水,为使后续的低温还原碳化能顺利进行,减少水气对还原碳化过程、WC 晶粒度等的影响,需对粉末进行煅烧预处理,煅烧预处理主要作用是减少粉末中的结晶水,对粉末颗粒形貌影响很小,因此煅烧后的粉末形貌与煅烧前的几乎一样。

利用 XRD 检测煅烧前后前驱体粉末的物相,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,煅烧前后前驱体粉末的衍射峰并无明显变化,粉末中尚无可以确定的物相。

### 2.3 还原碳化后粉末微观形貌

图 5 为还原碳化后 WC-Co 复合粉的微观形貌。从图 5 可以看出,复合粉末颗粒的整体形貌呈空壳球形结构,壳体表面出现了大量孔隙。分析认为,粉末的还原

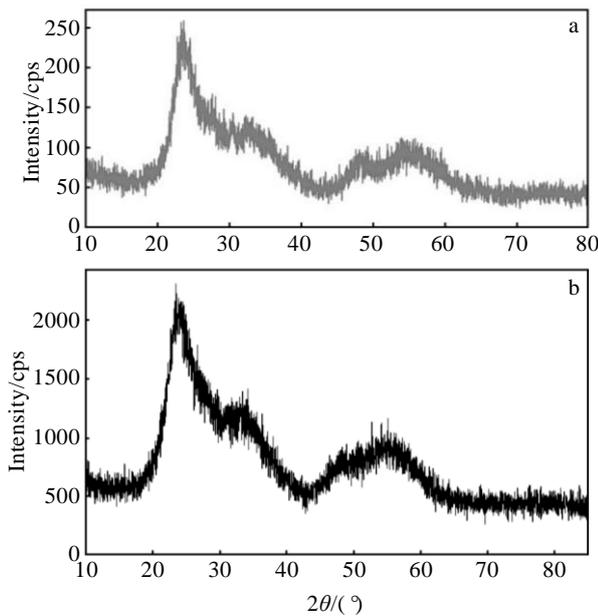


图 4 先驱体粉末 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of precursor powder: (a) before calcination and (b) after calcination

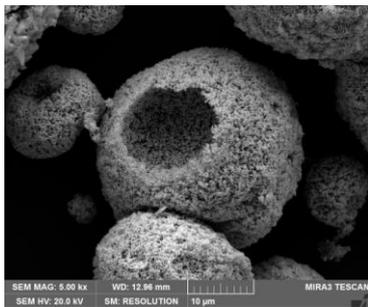


图 5 WC-Co 复合粉末形貌

Fig.5 SEM image of WC-Co composite powder

碳化过程是在通  $H_2$  气氛下完成的， $H_2$  在还原球壳结构钨钴先驱体时，还会进入球壳内部进行还原反应，还原产物水蒸气从内部向外排出，由此在球壳表面留下众多小孔隙。当内部水蒸气来不及从孔隙中排出时，将导致内部压力升高，产生“喷涌”现象，在球壳表面留下较大缺口<sup>[17]</sup>，如图 5 所示。

一般认为，W 的碳化过程发生于  $830\text{ }^\circ\text{C}$ ，但速度极为缓慢，只有温度高于  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  时，碳化速度才会显著加快<sup>[1]</sup>。但本实验中的还原碳化温度仅为  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ，从图 6 的 XRD 分析结果可以看出，W 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时即已被碳化完全；用 FWHM 方法测量 WC 晶粒度，结果约为  $60\text{ nm}$ 。

分析认为，这与有机碳、Co 以及钨钴碳元素的分

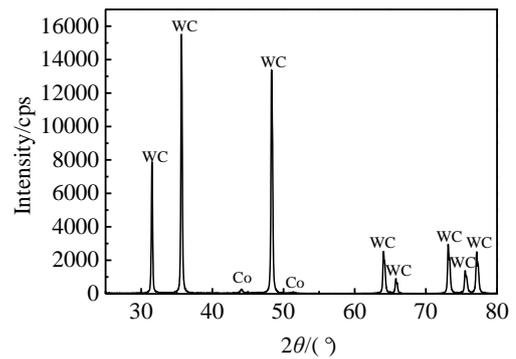


图 6 WC-Co 复合粉末的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of WC-Co composite powder

布及接触状况有关。W 的碳化过程受 C 向 W 粉颗粒扩散速度的影响，当 W、C 元素接触紧密时，可有效减小 C 元素向 W 粉颗粒扩散的路程，使得碳化反应更容易进行，效率提高；同时 Co 的还原温度低，在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  即可被还原完全，因此 Co 先被还原出来并均匀分布在 W 粉颗粒周围，与 C 元素一起对 W 的碳化过程起到催化作用<sup>[16]</sup>。

## 2.4 粉末粒度分析

### 2.4.1 还原碳化前后粉末粒度分析

设置溶液浓度 60%、给料速度  $1500\text{ mL/min}$ 、进气温度  $240\text{ }^\circ\text{C}$ 、离心转速  $12000\text{ r/min}$ ，制备出钨钴先驱体粉末。设置煅烧温度为  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ，将先驱体粉末置于通  $N_2$  气氛保护下进行煅烧预处理，检测预处理后粉末的粒度，结果如图 7a 所示，平均粒度为  $33.09\text{ }\mu\text{m}$ ；再将预处理后的粉末进行连续低温还原碳化处理，还原碳化温度为  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ，时间  $60\text{ min}$ ，经激光粒度分析，结果如图 7b 所示，平均粒度为  $30.65\text{ }\mu\text{m}$ 。由检测结果对比发现，还原碳化后 WC-Co 复合粉末的平均粒度比煅烧处理后钨钴先驱体粉末要小，且粒度分布更窄。分析认为，先驱体粉末中仍含部分 O、H 等元素，颗粒表面光滑，使粉末颗粒处于一种“饱满”状态，而还原碳化后的粉末颗粒仅由 WC 和 Co 两相组成，O、H 等元素以气体形式逸出；且还原碳化温度为  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ，此时先被还原出的 Co 已经发生了熔融，流动填充至颗粒的孔隙里面，粉末颗粒变得更加致密并出现合金化现象<sup>[15]</sup>，颗粒发生收缩，粒度减小。

### 2.4.2 WC-Co 复合粉平均粒度分析

将煅烧温度固定为  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ，还原碳化温度为  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ，时间  $60\text{ min}$ ，研究溶液浓度、给料速度、进气温度、离心转速 4 个因素对复合粉平均粒度的影响，

检测结果见表 1。

从表 1 可以看出, 溶液浓度越大, 复合粉末颗粒平

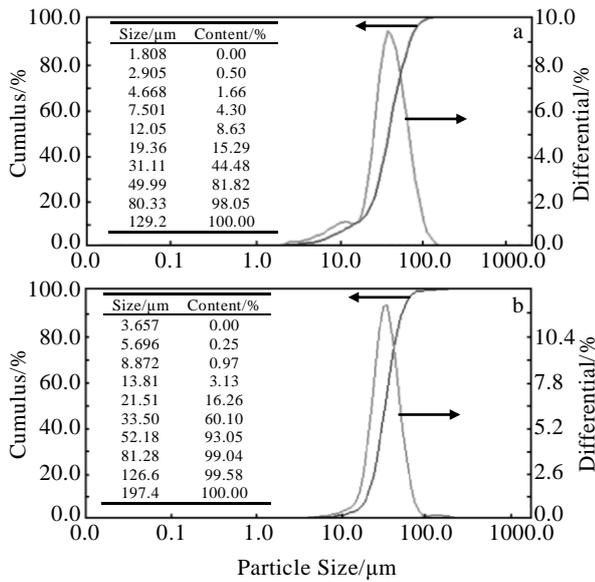


图 7 还原碳化前后粉末的粒度分布

Fig.7 Particle size distribution curves of powders: (a) before reduction and carbonization; (b) after reduction and carbonization

均粒度越大 (Sample 1、2、3)。分析认为, 在给料速度、进气温度的情况下, 浓度越大的溶液雾化形成的液滴中包含的钨钴金属盐越多, 经相同的干燥转化过程后, 液滴的体积收缩率越小, 导致粉末粒度越大。

表 1 结果显示, 给料速度越快, 粉末颗粒平均粒度越大 (Sample 4、5、6)。这是因为在相同时间内, 给料越多, 雾化后的液滴质量越大, 钨钴金属盐含量也越多, 同时由于给料多, 液滴在雾化塔内分散性就越差, 相互之间更易发生粘结, 形成更大粒度的液滴, 再经蒸发、冷凝, 得到的粉末粒度也就越大。

离心转速越大, 雾化形成的液滴就越小, 经蒸发冷却后得到的粉末颗粒平均粒度就越小, 如表 1 中 Sample 10、11、12 所示; 进气温度的影响很小 (Sample 7、8、9), 分析认为, 液滴的总收缩率取决于含水量、液滴的原始大小及钨钴盐含量, 而温度只能对收缩时间产生影响, 温度越高, 水分蒸发越快, 液滴收缩越快, 但总的收缩率不受影响, 对粉末平均粒度没有影响<sup>[18]</sup>。

有学者对粉末粒度与喷雾干燥条件的关系做了系统研究<sup>[17]</sup>, 并得出公式:

$$D_{\text{mean}} = CP^{-n}\eta^2\rho^{-t} \quad (1)$$

式中,  $D_{\text{mean}}$  是粉末颗粒的平均粒度,  $C$  为常数,  $P$  是

雾化时塔内压力,  $\eta$  为粘度,  $\rho$  为雾化溶液的浓度,  $n$ 、 $\lambda$ 、 $t$  是与喷雾设备运行情况有关的常数。从式 (1) 可以看出, 溶液的浓度越大, 粉末平均粒度越大, 表 1 (Sample 1、2、3) 中的结果与此相符。

表 1 WC-Co 复合粉平均粒度  
Table 1 Mean particle size of WC-Co composite powder

Sample No.	Concentration, $\omega$ /%	Feed rate/ $\text{mL min}^{-1}$	Inlet temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Centrifugal speed/ $\text{r min}^{-1}$	Average particle size/ $\mu\text{m}$
1	50	1500	220	12000	29.25
2	60	1500	220	12000	30.65
3	70	1500	220	12000	32.21
4	60	1000	220	12000	28.72
5	60	1500	220	12000	30.89
6	60	2000	220	12000	31.72
7	60	1500	200	12000	30.42
8	60	1500	220	12000	30.09
9	60	1500	240	12000	30.12
10	60	1500	220	10000	33.01
11	60	1500	220	11000	31.99
12	60	1500	220	12000	30.56

### 3 结 论

1) 利用 SCP 法可以制备出具有空壳球形结构的钨钴前驱体粉末, 部分颗粒存在破裂现象。

2) 经煅烧、低温还原碳化处理后, 制得 WC-Co 复合粉末; 对比喷雾转化、煅烧、还原碳化 3 个阶段制备的粉末颗粒微观形貌发现, 颗粒呈空壳球形结构, 表现出很好的形貌结构遗传特性。

3) 经还原碳化处理后, 粉末平均粒度比前驱体略有减小且粒度分布更窄; 溶液浓度、给料速度越大, 离心转速越小, 则 WC-Co 复合粉末平均粒度越大; 进气温度的影响很小。

#### 参考文献 References

[1] Yang Jiangaof(羊建高), Tan Dunqiang(谭敦强), Chen Hao(陈颢). *Cemented Carbide(硬质合金)*[M]. Changsha: Central South University Press, 2012: 136

[2] Li Yanjun(李延俊), Liao Li(廖立), Xie Kenan(谢克难) et al. *Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2013, 44(8): 1102

[3] Yang Fubao(杨福宝), Xu Jun(徐骏), Shi Likai(石力开). *Chinese Journal of Rare Metal(稀有金属)*[J], 2005, 29(5): 785

[4] Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘涛), Cheng Huichao(成会朝). *China Tungsten Industry(中国钨业)*[J], 2005, 20(3): 17

[5] Sadangi R K, Macandlish L E, Kear B H et al. *Int J Powder*

- Metal*[J],1999, 35(1): 27
- [6] Fan Jinglian(范景莲), Wang Denglong(汪登龙), Huang Boyun(黄伯云). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(1): 6
- [7] Li Jigang(李继刚), Wu Xijun(吴希俊), Tan Hongbo(谭洪波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(7): 736
- [8] Zhao Xuehua, Wang Junwen. *Powder Metallurgy Technology* [J], 2012, 30(4): 307
- [9] Xu Zhihua, Ma Chunan, Gan Yongping. *Chemistry*[J], 2003, 66(8): 544
- [10] Zhang Xinghe, Liao Li, Wang Yujie *et al. Asian Journal of Chemistry*[J], 2012, 1: 327
- [11] Li Y, Xie K, Ye J *et al. Materials Research Innovations*[J], 2013, 17(2): 1
- [12] Shi Xiaoliang(史晓亮), Shao Gangqin(邵刚勤), Duan Xinglong(段兴龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1283
- [13] Han Yong(韩勇), Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1273
- [14] Zhang Wenbin(张文彬), Liao Longguang(廖龙光), Yu Tongxu(于同旭) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(19): 1
- [15] Lv Jian(吕健), Yang Jiagao(羊建高), Chen Hao(陈颢) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* (粉末冶金材料科学与工程)[J], 2013, 18(6): 835
- [16] Yang Jiagao(羊建高), Lv Jian(吕健), Zhu Ertao(朱二涛) *et al. Nonferrous Metals Science and Engineering*(有色金属科学与工程)[J], 2013, 4(5): 23
- [17] Cui Yuntao(崔云涛), Wang Jinshu(王金淑), Liu Wei(刘伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(3): 507
- [18] Yang Jiagao, Lv Jian, Zhu Ertao *et al. English Proceedings of the Second Asian Powder Metallurgy Conference*[C]. Xiamen: Xiamen University Press, 2013: 132

## Genetic Characteristics of Morphology and Particle Size Distribution of WC-Co Composite Powder

Guo Shengda<sup>1,2</sup>, Yang Jiagao<sup>1,2,3</sup>, Zhu Ertao<sup>1</sup>, Chen Hao<sup>2</sup>, Lv Jian<sup>1</sup>

(1. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(2. Engineering Research Center of Tungsten Resources High-efficiency Development and Application Technology of the Ministry of Education, Ganzhou 341000, China)

(3. Advanced Corporation for Materials & Equipment, Changsha 410111, China)

**Abstract:** Using ammonium metatungstate, soluble cobalt salt, and organic carbon as the raw materials, the WC-Co composite powder was fabricated by spray conversion, calcinations and low temperature reduction-carbonization. The phase composition, grain size of WC, powder morphology and particle size distribution of precursor powder and composite powder were characterized. Results show that the composite powder is composed of WC and Co phases, and the grain size of WC is about 60 nm. The appearance of precursor powder is a kind of spherical shell structure, some of which are broken. Powder morphology does not change after calcinations. After reduction and carbonization, a large number of pores are produced on particle surface, the powder morphology is similar to that of precursor powder, and genetic characteristics of morphology is fine; the mean grain size of composite powder is smaller than that of precursor powder and the particle size distribution is narrow; the mean particle size increases with the increase of the slurry concentration as well as liquid feeding rate and the decrease of centrifugal speed, but the particle size changes slightly with different inlet temperatures.

**Key words:** W-Co precursor powder; WC-Co composite powder; genetic characteristics of morphology; spherical shell structure; particle size distribution

Corresponding author: Guo Shengda, Master, Lecturer, Project Research Institute, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, P. R. China, Tel: 0086-797-8312705, E-mail: enga@163.com