

碳氢协同还原-碳化法制备纳米 WC 粉的工艺及机理

叶楠¹, 唐建成¹, 吴爱华², 魏晓泉¹

(1. 南昌大学, 江西 南昌 330031)

(2. 南昌硬质合金有限责任公司, 江西 南昌 330031)

摘要: 针对传统还原-碳化工艺中 WC 粉颗粒长大的问题, 采用碳氢协同还原-碳化法制备纳米级球形 WC 粉, 研究了前驱体配碳比和反应温度对 WC 粉性能的影响。结果表明, WC 粉的碳含量与前驱体的配碳比密切相关, 最佳配碳比(即 $n(C)/n(W)$ 值)为 3.6。W 转变为 WC 具有结构遗传性, WC 粉的平均粒径与还原温度和碳化温度密切相关。随着还原温度由 680 °C 升高至 800 °C, 还原水蒸气与碳反应生成 CO 和 H₂, 显著降低体系中水蒸气的分压, 从而抑制中间产物 W 颗粒的挥发-沉积长大, WC 粉的平均粒径随还原温度升高而减小。碳化过程中的高温促进 WC 颗粒的晶界迁移和纳米 W 颗粒之间的烧结合并长大, WC 粉的平均粒径随碳化温度的升高而增大。 $n(C)/n(W)$ 为 3.6 的前驱体粉末经 800 °C 还原和 1100 °C 碳化后, 得到平均粒径为 87.3 nm 的球形 WC 粉。

关键词: 碳氢协同还原; 纳米碳化钨; 挥发-沉积; 反应温度

中图分类号: TF123.3⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0143-07

传统 WC-Co 硬质合金为脆性材料, 其硬度和强度之间存在着此长彼消的固有矛盾^[1,2], 随着切削加工等行业的迅速发展, 普通中、粗晶 WC-Co 硬质合金的性能已难以满足需求^[3]。细化晶粒是缓和硬度和强度之间的矛盾, 使两者有效结合的最佳途径^[4-7]。研究发现^[8,9], 在 Co 含量不变的情况下, 当 WC 的晶粒尺寸降到 1 μm 以下时, 硬质合金的硬度和强度同时提高, 而当 WC 晶粒尺寸达到纳米级时, 提高幅度更加明显。因此, 超细/纳米晶 WC-Co 硬质合金因预期兼有高硬度和高强度(即兼具高耐磨性和高韧性的“双高”性能), 而成为硬质合金的发展方向^[10-13]。

制备性能优良的纳米 WC 粉是生产超细/纳米晶 WC-Co 硬质合金的前提和关键。目前, 工业制备 WC 粉的方法主要有氧化钨氢还原-碳化法^[14-16]和氧化钨碳还原-碳化法 2 种^[17-19], 这 2 种方法都难以制备出粒度均一的纳米 WC 粉。氢还原过程中产生的大量水蒸气会加速氧化钨的挥发, 导致 W 粉颗粒通过“挥发-沉积”机制发生快速长大和异常长大, 所以即使采用纳米针状紫钨为原料也只能得到 0.2 μm 的超细 WC 粉, 得不到纳米 WC 粉^[16]。氧化钨碳还原-碳化法虽然可以消除水蒸气的影响, 但碳还原所需的高温仍会促进 W 粉颗粒合并长大, 且配碳量难以控制而导致贫

碳或游离碳过高^[20,21], 所以也很难得到性能优良的纳米 WC 粉。克服以上两种制备方法的不足, 开发出适用于制备性能优良的纳米 WC 粉的新工艺, 是纳米晶 WC-Co 硬质合金领域目前的一个研究难点。

为了克服氧化钨氢还原-碳化法制备 WC 粉时存在的水蒸气加速氧化钨的挥发的问题, 本实验将氢还原-碳化与碳还原-碳化 2 种制备方法相结合, 利用碳与水蒸气在一定温度下反应生成 CO 和 H₂ 的特性, 消除还原阶段水蒸气对氧化钨挥发的影响, 采用碳氢协同还原-碳化法制备出均匀细小无团聚的纳米 WC 粉, 研究了前驱体配碳比和还原、碳化温度对 WC 粉粒度和碳含量的影响, 并对碳氢协同还原-碳化的反应机理进行了讨论。

1 实验

以偏钨酸铵 ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·nH₂O, AMT) 和水溶性有机碳源为原料, 按照一定的配碳比 (C 与 W 的物质的量比, 即 $n(C)/n(W)$ 的值) 将水溶性碳源和 AMT 溶于去离子水中, 充分溶解后进行喷雾干燥处理, 然后在 Ar 气氛下 420 °C 煅烧 30 min 得到复合氧化物前驱体。将前驱体粉末在管式气氛炉中进行连续碳氢协同还原-碳化反应, 采用阶段升温: 首先在还原

收稿日期: 2016-04-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51364036, 51471083)

作者简介: 叶楠, 男, 1987 年生, 博士, 南昌大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031, 电话: 0791-83969559, E-mail: yenan870831@163.com

温度 T_R (680~840 °C) 保温 60 min, 然后升温至碳化温度 T_C (1000~1400 °C) 保温 90 min, 升温速率 10 °C/min, 氢气流量 0.1 L/min。反应结束后随炉冷却, 待炉温降至 400 °C 时通入工业氮气进行钝化处理, 降至室温时取出样品, 球磨处理后进行检测。

采用 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪对样品进行物相检测, 根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda / \beta \cos\theta$ 计算还原产物 W 和 WC 的平均晶粒尺寸 D 。采用 FEI-Quanta 200F 场发射扫描电镜观察粉末形貌。对 SEM 图像进行 2D-粒径分析, 在每个样品不同视场内取 400 个粉末颗粒, 用截线法测量 W 和 WC 的平均粒径 d , 并对 WC 粉的粒度分布进行统计分析。采用 WC-200 碳分析仪测量 WC 粉的总碳含量 C_t , CS-2800 碳硫分析仪测量 WC 粉的游离碳含量 C_f , 两者之差即为 WC 粉的化合碳含量 (即 $C_c = C_t - C_f$)。

2 结果与讨论

2.1 反应过程中的物相转变

图 1 和图 2 所示分别为前驱体粉末的 XRD 图谱和 SEM 形貌。由图 1 可知, 衍射谱没有尖锐的衍射峰, 而是在 22°~30° 之间出现非晶漫散峰, 此漫散峰由 $2\theta=24.0^\circ$ 和 $2\theta=26.4^\circ$ 2 个峰包叠加而成, 分别对应 WO_3 (100) 晶面和 C 的特征衍射峰, 表明煅烧后的前驱体为非晶态的 WO_3+C 复合氧化物粉末。从图 2 可见, 前驱体粉末由粒径 10~30 μm 大小不等的空心球体组成, 球壳表面光滑并出现不规则凹陷。

图 3 所示为前驱体在 800 °C 还原产物和 1100 °C 碳化产物的 XRD 图谱。由图可知, 前驱体在 800 °C 还原 5 min 后, 在漫散峰的基础上出现明显的 $WO_{2.9}$ 特征衍射峰; 还原 10 min 后漫散峰消失, 还原产物由 $WO_{2.72}$ 和 WO_2 两相组成, 且两相的衍射强度相当; 还原 15 min 后 $WO_{2.72}$ 相消失, 前驱体还原为单一的 WO_2 相。还原 20 min 后 WO_2 的衍射强度有所减弱, 与此

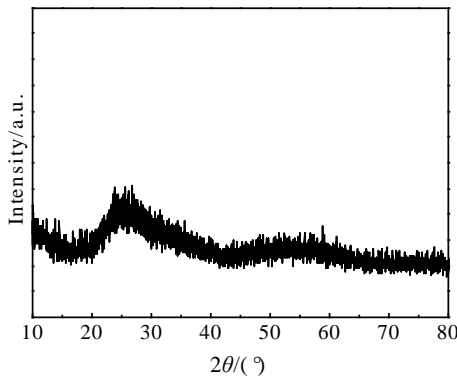


图 1 前驱体粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of precursor powder

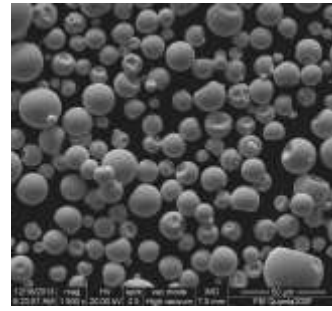


图 2 前驱体粉末的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of precursor powder

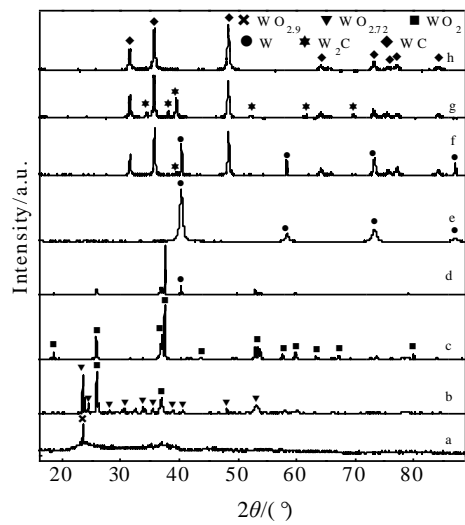


图 3 前驱体在 800 °C 还原产物和 1100 °C 碳化产物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of reduction products and carbonization products: (-a, -b, -c, -d, -e) reduction at 800 °C for 5, 10, 15, 20, 60 min, respectively; (-f, -g, -h) carbonization at 1100 °C for 30, 60, 90 min, respectively

同时出现微弱的 α -W (110) 晶面衍射峰; 当还原时间达到 60 min 后 WO_2 相完全消失, 还原产物由单一的金属 W 组成。上述结果表明, 800 °C 时主要发生还原反应, 随着还原时间延长, 非晶前驱体依次转变为 $WO_{2.9}$ 、 $WO_{2.72}$ 和 WO_2 一系列低价中间氧化物, 60 min 后完全还原为 α -W。

随着温度从 800 °C 升高至 1100 °C, 还原完全后剩余的 C 由表面扩散进入 W 颗粒内部, 还原产物 W 迅速发生碳化。1100 °C 碳化 30 min 后, W 的衍射峰变弱, 产物的主要组成相为 WC, 有微量 W_2C 生成; 碳化 60 min 后金属 W 相完全消失, 产物由 WC 和少量 W_2C 两相组成, 至 90 min 时产物中的 W_2C 完全转

变为 WC 相。与常规的还原-碳化工艺相比，碳氢协同还原-碳化反应温度低、时间短；前驱体在 800 °C 还原 60 min 和 1100 °C 碳化 90 min 后就得到纯净的 WC，比工业生产的温度降低近 300 °C。从图 3 中 e、h 谱线可知，W 和 WC 的衍射峰均呈现纳米晶颗粒典型的宽化现象，由 Scherrer 公式计算 W 和 WC 的平均晶粒尺寸分别为 56.4 和 83.4 nm，由 W→WC 转变后，晶粒尺寸增大将近 1.5 倍，因此碳化过程中的晶粒长大并不明显。

2.2 WC 粉末的形貌和粒径分布

图 4 为原始 WC 粉和球磨后 WC 粉的 SEM 形貌。由图 4a 可知，原始 WC 粉的二次颗粒整体呈球形，这是由于二次颗粒遗传了复合氧化物前驱体的空心

球壳状结构，原来致密光滑的前驱体球壳经还原碳化后变得疏松；从图 4b 可见，WC 粉一次颗粒形貌近似球形，部分较大颗粒呈珊瑚状，粒度均一，未出现异常长大颗粒。由图 4c 可知，经过球磨后 WC 粉颗粒之间间隙明显、分散性变好，低倍观察未见有粗大的团聚体出现；高倍观察（如图 4d）发现，球磨后珊瑚状粗大颗粒消失，WC 一次颗粒呈球形或椭球形，且粒度均匀、分布集中。图 5 为球磨后 WC 粉样品的粒径分布直方图。结果表明，球磨后 WC 粉一次颗粒的平均粒径为 87.3 nm，与 XRD 计算结果一致，说明产物为单晶颗粒，90% 的粉体粒径分布在 50~110 nm 之间。

2.3 前驱体配碳比对 WC 粉碳含量的影响

图 6 所示为前驱体配碳比对 WC 粉化合碳和游离

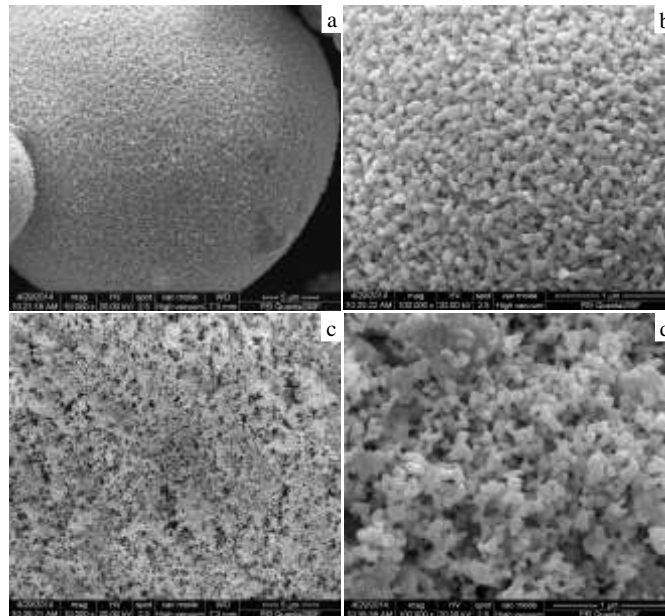


图 4 球磨前和球磨后 WC 粉的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of WC before (a, b) and after (c, d) ball milling

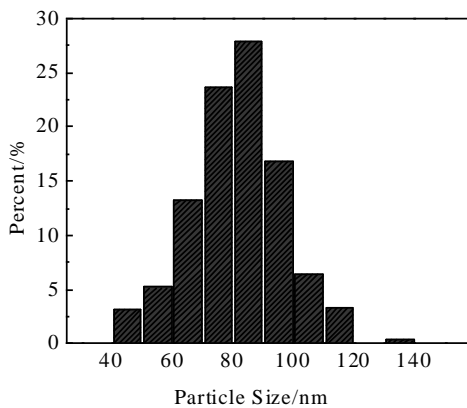


图 5 WC 粉末的粒径分布

Fig.5 Particle size distribution of WC powders

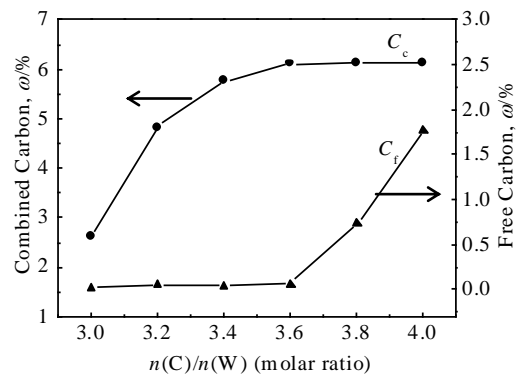


图 6 前驱体配碳比对 WC 粉化合碳和游离碳含量的影响

Fig.6 Effect of n(C)/n(W) on combined carbon (Cc) and free carbon (Cf) content of WC powder

碳含量的影响。由图 6 可知,当前驱体配碳比低于 3.6 时, WC 粉的化合碳含量随配碳比升高而逐渐增加, 游离碳含量保持在 0.05 % 左右; 当配碳比等于 3.6 时, WC 粉的化合碳含量达到理论值 6.12 %, 游离碳含量为 0.06 %; 继续升高配碳比, WC 粉化合碳含量保持不变, 游离碳含量迅速升高, 当配碳比为 4.0 时, 游离碳含量高达 1.76 %。图 6 结果说明, 前驱体的最佳配碳比为 3.6。当前驱体的配碳比低于 3.6 时, 还原后的体系处于贫碳状态, 剩余的碳不足以使 W 粉颗粒完全碳化, 产物中有大量的 W₂C 存在; 随着配碳比升高, WC 粉的化合碳含量不断上升直至达到理论值 6.12 %, 而后继续升高配碳比, 还原碳化反应未消耗的碳便以游离碳的形式存在, 导致产物游离碳含量过高。

2.4 还原温度对 WC 粉粒径和游离碳含量的影响

图 7 是碳化温度为 1100 °C 时, 还原温度对 WC 粉平均粒径和游离碳含量的影响。由图可知, WC 粉的平均粒径和游离碳含量随还原温度升高而显著降低。还原温度为 680 °C 时, WC 粉的平均粒径为 267.5 nm, 游离碳含量为 12.4 %, 总碳含量与初始配碳量基本一致, 说明 680 °C 时前驱体中的碳未参与还原反应; 当还原温度为 720 °C 时, WC 粉的粒径明显变细, 游离碳含量降低至 4.7 %。760 °C 还原时 WC 粉的平均粒径为 89.8 nm, 前驱体中的 C 经还原和碳化后基本反应完全, WC 的游离碳含量为 0.06 %; 800 °C 还原时 WC 粉的平均粒径与 760 °C 基本一致, 游离碳含量略微降低。继续升高还原温度, WC 粉的粒径略微增大, 游离碳含量不变。

表 1 为不同还原温度下 WC 粉和还原产物 W 的粒径关系。还原产物 W 的平均粒径随还原温度升高而显著降低。当还原温度高于 720 °C 时, 前驱体中的碳参与还原并被消耗, 引起 W 颗粒细化, 至 800 °C 前

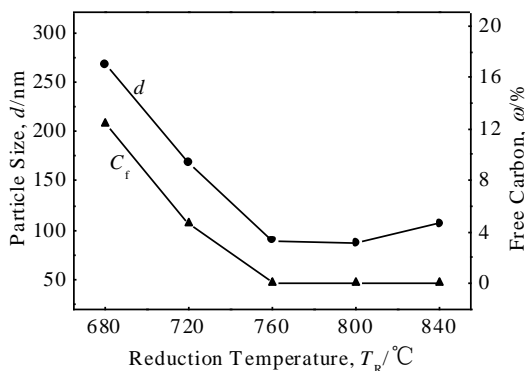


图 7 还原温度对 WC 平均粒径和游离碳含量的影响

Fig.7 Effect of reduction temperature (T_R) on particle size (d)

and free carbon content (C_f) of WC powder

表 1 不同还原温度下 WC 粉和还原产物 W 的粒径关系
Table 1 Variation of WC and W particle size with reduction temperature

T_R / °C	680	720	760	800	840
d_w / nm	176.0	115.6	63.8	56.4	72.6
d_{WC} / nm	267.5	168.3	89.8	87.3	106.7
$\frac{d_{WC}}{d_w}$	1.52	1.46	1.41	1.54	1.47

驱体中的 C 充分参与还原反应, 还原产物 W 的粒径达到最细。WC 和 W 的平均粒径随还原温度的变化规律基本一致, 由 W→WC 转变的长大倍数在 1.4~1.6 之间。因此当碳化温度一定时, 还原产物 W 的粒径决定了 WC 的粒径。

2.5 碳化温度对 WC 粉粒径和游离碳含量的影响

图 8 为 800 °C 还原时, 不同碳化温度条件下所得 WC 粉的 XRD 图谱; 图 9 为碳化温度对 WC 粉平均粒径和游离碳含量的影响。由图 8 可知, 当碳化温度为 1000 °C 时, 碳化反应并不完全, 产物游离碳含量为 2.14% (图 9), 除了 WC 外还有少量的 W₂C 相。当碳化温度高于 1100 °C 时, 产物为纯净的 WC 相, 游离碳含量均低于 0.06% (图 9)。1100 °C 时 WC 的衍射峰明显宽化, 随着碳化温度升高, WC 的衍射峰变得窄而尖锐。由图 9 可知, WC 粉的平均粒径随碳化温度升高而增大, 当碳化温度从 1000 °C 升高至 1400 °C 时, WC 粉的平均粒径由 87.3 nm 增大到 156 nm。WC 粉平均粒径的增大幅度也随碳化温度升高而显著上升, 低于 1300 °C 时粉末粒径随温度的增大比较缓慢, 而 1300 °C 至 1400 °C 的粒径增大则十分剧烈。

碳化过程中 WC 粉颗粒长大是晶界不断迁移的结果, 晶界迁移率与扩散系数的关系为:

$$B = \frac{D_b}{RT} \tag{1}$$

$$D_b = D_0 \exp\left(-\frac{Q_b}{RT}\right) \tag{2}$$

式中: B 为晶界迁移率, D_b 为晶界扩散系数, R 为摩尔气体常数, T 为绝对温度, D_0 为扩散常数, Q_b 为晶界扩散激活能。由式 (1)、(2) 可知, 随着温度升高, 晶界迁移率急剧增大, 因此, 碳化温度越高, 纳米 WC 颗粒长大越快。除此之外, 由于还原产物 W 颗粒为纳米级, 再结晶温度低, 烧结活性高, 当碳化温度高于 1300 °C 时, 相互接触的 W 颗粒发生烧结合并长大, 由于 W 转变为 WC 具有结构遗传性, 导致最终产物 WC 粉颗粒也更加粗大。

2.6 还原和碳化机理

由 W 转变为 WC 具有结构遗传性，因此还原阶段 W 的粒度直接决定了 WC 的粒度。氧化钨氢还原过程中，W 颗粒主要通过以下 2 种方式发生长大^[22]：(1)“挥发-沉积”机制，钨的氧化物在 H₂ 气氛下与水蒸气反应，形成易挥发水合物 WO₂(OH)₂，WO₂(OH)₂ 挥发至气相中与 H₂ 发生均相还原反应，产物沉积在已形核的 W 晶粒上，从而使 W 粉长大。这一机制反应速率快，导致 W 颗粒快速长大和异常长大。(2) 扩散机制，固态氧化钨与还原介质接触时，发生固相局部反应，随着氧原子的脱除，逐渐进行晶格重排，W 颗粒通过扩散机制长大。这一过程反应速率慢，产物粒度均匀，并且还原产物形貌不发生改变。氧化钨氢还原过程中，挥发-沉积和扩散长大 2 种机制同时存在，究竟以那种机制为主，主要取决于还原气氛中的 H₂O 分压和还原温度。当温度一定时，挥发性水合物 WO₂(OH)₂ 的平衡分压主要取决于 H₂ 中水蒸气的分压($p[\text{H}_2\text{O}]/p[\text{H}_2]$)，

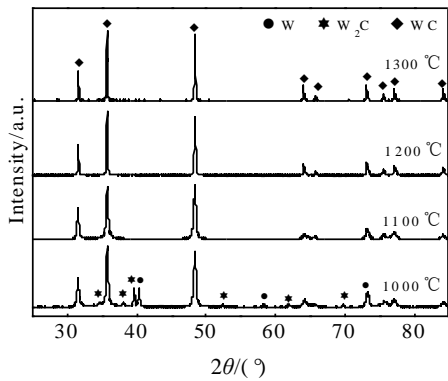


图 8 不同碳化温度下产物的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of samples carbonized at different temperatures

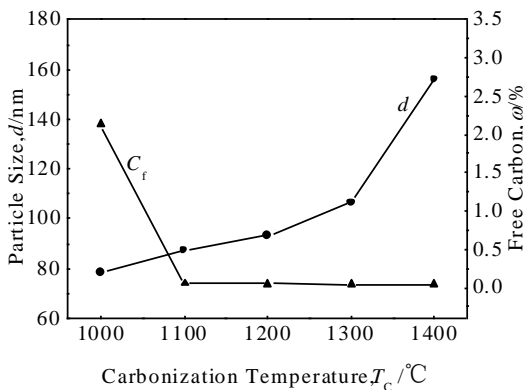


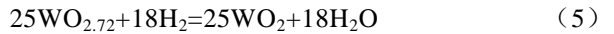
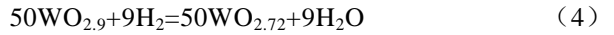
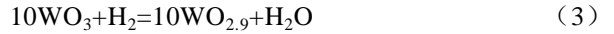
图 9 碳化温度对 WC 粉平均粒径和游离碳含量的影响

Fig.9 Effect of carbonization temperature (T_c) on particle size

(d) and free carbon content (C_f) of WC powder

$p[\text{H}_2\text{O}]/p[\text{H}_2]$ 越大，则 WO₂(OH)₂ 的平衡分压越大，挥发-沉积作用也就越强，W 颗粒长大越迅速。

图 10 所示为碳氢协同还原-碳化法制备纳米 WC 粉的反应示意图。前驱体在还原过程中遵循分步还原规律，依次发生下列反应：



同时由于 C 的存在，除了氧化钨的还原反应还会发生以下反应：



$$\Delta G = 131307 - 133.65 \text{ (J/mol)}$$

热力学计算表明^[23]，式(7)所示反应在 709 °C 以上发生。

由于喷雾干燥前驱体已达到分子级别的均匀混合，在还原过程中 W 晶粒均匀形核。从局部化学反应角度来说，W 晶核在长大的过程中，气-固反应界面产生高浓度的水蒸气，已经形成的 W 晶核被未反应的含碳前驱体包裹，因此水蒸气向外扩散的同时必然会通过含碳包裹层。当还原温度低于 709 °C 时，水蒸气不与碳发生反应，反应(3)~(6)产生的大量水蒸气与氧化钨反应，形成高浓度的挥发性水合物 WO₂(OH)₂，此时 W 颗粒主要通过挥发-沉积机制长大，因此 680 °C 还原时 WC 粉颗粒粗大。当还原温度高于 709 °C 时，水蒸气与碳反应生成 CO 和 H₂，从而降低反应体系中 H₂O 的分压，抑制挥发性水合物 WO₂(OH)₂ 的生成，弱化挥发-沉积机制的长大作用，生成的 H₂ 又可促进还原反应进行。在适当的还原温度下(实验最佳还原温度为 760~800 °C)，反应产生的水蒸气充分与 C 发生反应，此时挥发-沉积长大被抑制，W 颗粒的长大以扩散机制为主。由于扩散长大是固相迁移，与气相迁移相比需要很高的扩散激活能，因此反应速率比气相迁移慢得多，还原 W 颗粒不会快速长大，更不会发生异常长大，最终产物 WC 颗粒均匀细小。

还原产物 W 的碳化过程受 C 向 W 颗粒内部扩散速度控制，传统的机械混合方法反应组元之间接触率低、均匀性差，因此需要升高温度以促进扩散。但升高碳化温度会促使 WC 颗粒长大，且还原 W 颗粒越细，WC 颗粒长大越明显，因此传统高温碳化法无法制备纳米 WC 粉。研究表明^[2]，高的接触率以及 C 在 W 粉间隙均匀分布可以降低碳化温度、缩短碳化时间，而反应温度越低，碳化时间越短，最终 WC 的粒度越细。由于原料经溶解和喷雾干燥后达到分子级均匀混合，前驱体碳氢协同还原为 W 后，未反应的 C 均匀弥散分

布于 W 颗粒间隙, C 与 W 之间不但接触程度高而且接

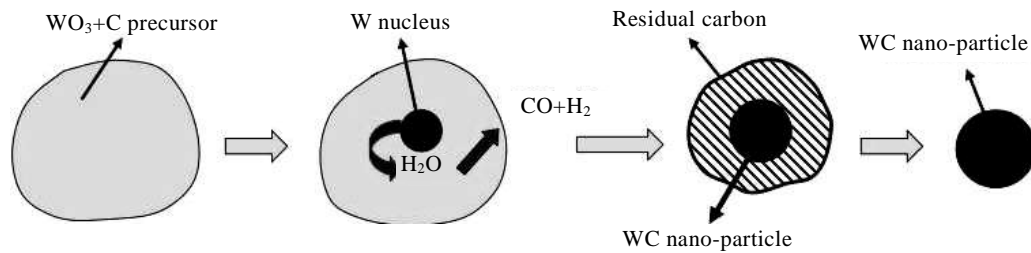


图 10 碳氢协同还原-碳化制备纳米 WC 的局部反应示意图

Fig.10 Reaction mechanism sketch of carbon-hydrogen coreduction-carbonization process

触紧密。碳化过程中 C 与 W 的紧密接触能够缩短扩散距离, 大幅提高热质传递效率, 从而降低碳化温度、提高碳化效率, 有效地抑制 WC 颗粒长大。

3 结 论

1) 采用碳氢协同还原-碳化法, 配碳比为 3.6 的前驱体粉未经 800 °C 还原和 1100 °C 碳化后, 得到平均粒径 87.3 nm 的球形 WC 粉, 球磨后产物粒度均匀、分散性良好。

2) W 向 WC 的转变具有结构遗传性, 当还原温度由 680 °C 升高至 800 °C 时, 还原水蒸气与碳发生反应, 显著降低反应体系中 H₂O 的分压, 中间产物 W 颗粒的挥发-沉积长大被抑制, WC 的平均粒径随还原温度升高而减小。

3) 升高碳化温度会促进 WC 颗粒的晶界迁移和纳米 W 颗粒之间的烧结合并长大, WC 的平均粒径随碳化温度升高而增大。

参考文献 References

[1] Briant C L. *Adv Mater Process*[J], 1998, 154(5): 29
 [2] Schubert W D, Bock A, Lux B. *Int J Refract Met Hard Mater* [J], 1995, 13(5): 281
 [3] Fan Jinglian (范景莲), Huang Boyun (黄伯云), Wang Denglong (汪登龙) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(6): 401
 [4] Richter V, Ruthendorf M V. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 1999, 17(3): 141
 [5] Zhao Shixian (赵世贤), Song Xiaoyan (宋晓艳), Liu Xuemei (刘雪梅) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(9): 1188
 [6] Song X, Gao Y, Liu X et al. *Acta Mater*[J], 2013, 61(6): 2154
 [7] Haubold T, Gertsman V. *Nanostruct Mater*[J], 1992, 1(4): 303
 [8] Liu X, Song X, Wei C et al. *Scripta Mater*[J], 2012, 66(10): 825

[9] Wu Chonghu (吴冲浒), Xie Haiwei (谢海唯), Zheng Aiqin (郑爱钦). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* (粉末冶金材料科学与工程)[J], 2013, 18(2): 309
 [10] Hogwood M C, Bentley A R. *Proceedings of the 1994 International Conference on Tungsten Refractory Metals*[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1995: 37
 [11] Jia K, Fischer T E, Gallois B. *Nanostruct Mater*[J], 1998, 10(5): 875
 [12] Fang Z Z, Wang X, Ryu T et al. *Int J Refract Met Hard Mater* [J], 2009, 27(2): 288
 [13] Wu Chonghu (吴冲浒), Nie Hongbo (聂洪波), Xiao Mandou (肖满斗). *Materials China* (中国材料进展)[J], 2012, 31(4): 39
 [14] Schubert W D, Lassner E. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 1991, 10(4): 171
 [15] Wu C H. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2011, 29(6): 686
 [16] Chen Shaoyi (陈绍衣). *Journal of Central South University of Technology* (中南工业大学学报)[J], 1997, 28(5): 456
 [17] Jin Y, Li X, Liu D et al. *Powder Technol*[J], 2012, 217(2): 482
 [18] Swift G A, Koc R. *J Mater Sci*[J], 2000, 35(9): 2019
 [19] Koc R, Kodambaka S K. *J Eur Ceram Soc*[J], 2000, 20(11): 1859
 [20] Mizukami M, Yamamoto Y, Asada N et al. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*[J], 2006, 53(2): 154
 [21] Asada N, Yamamoto Y, Shimatani K et al. *Metal Powder Report*[J], 1990, 45(1): 60
 [22] Wang Gang (王 岗), Li Haihua (李海华), Huang Zhongwei (黄忠伟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 548
 [23] Ye Dalun (叶大伦). *Thermodynamic Data Directory of Inorganic Matter*(实用无机物热力学数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 26

Process and Mechanism of WC Nano-powders Prepared by Carbon-Hydrogen Coreduction-Carbonization Method

Ye Nan¹, Tang Jiancheng¹, Wu Aihua², Wei Xiaoxiao¹

(1. Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(2. Nanchang Cemented Carbide Liability Limited Company, Nanchang 330031, China)

Abstract: Due to the growth of WC particles in the traditional reduction and carbonization process, the method of carbon-hydrogen coreduction-carbonization was adopted to prepare WC nano-powders and the effects of the $n(C)/n(W)$ of precursors and reaction temperature on the properties of WC were studied. The results show that the carbon content of WC is related to the $n(C)/n(W)$ of precursors, and the optimum molar ratio is 3.6. The average particle size of WC is closely related to reduction temperature and carbonization temperature because the transformation of W to WC has structural heredity. With the reduction temperature increasing from 680 °C to 800 °C, the pressure of water vapor in the system decreases due to the reaction of H₂O and C, which inhibits the volatilization-deposition growth of W particles in the hydrogen reduction process. Therefore, the average particle size of WC decreases with the increasing of reduction temperature. The high temperature can promote the grain boundary migration of WC particles and the combination growth of W nano-particles, and the average particle size of WC increases with the increasing of carbonization temperature. When the $n(C)/n(W)$ of precursor is 3.6, the average particle size of WC powders is 87.3 nm after 800 °C reduction and 1100 °C carbonization.

Key words: carbon-hydrogen coreduction; tungsten carbide nano-powders; volatilization-deposition; reaction temperature

Corresponding author: Tang Jiancheng, Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China, Tel: 0086-791-83969559, E-mail: tangjiancheng@ncu.edu.cn