

文章编号:1000-582X(2005)02-0055-04

纳米难熔金属粉末研究进展*

黄新¹, 刘清才¹, 孙亚丽¹, 罗军²

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030; 2. 自贡硬质合金有限责任公司, 四川 自贡 643011)

摘要: 纳米粉末的制备方法按照常规分类可以分为固相法、气相法、液相法。文中综合讨论了国内外制备硬质材料粉末的新进展和新动向。重点分析和讨论了液相法制备硬质材料粉末的工艺方法和工艺特点, 采用液相法研究和制备了硬质材料纳米粉末, 分析了纳米粉末的重要特性和结构。

关键词: 难熔金属纳米粉末; TiO_2 ; WC-Co; 结构特点

中图分类号: TG132

文献标识码: A

人类对自然的认识始于宏观物体, 又源于原子、分子等微观粒子, 纳米微粒介于二者之间, 长期以来, 人们对它都缺乏研究, 这是近十年来材料科学与工程研究的重要领域。目前, 美国、英国、日本、瑞典、德国等国家在纳米技术方面展开了激烈竞争, 近年, 我国一些科研机构也相继开展了纳米材料的研制, 并取得了重大成果。

生产纳米粉末的方法较多, 按照常规分类可以分为固相法、气相法、液相法。

1) 气相法: ①系统中不发生化学反应的蒸发——冷凝法, 又称化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)。②气相化学反应法: 通过单一化合物的热分解 $A(g) \rightarrow B(g) + D(g)$ 或两种以上物质之间的气相反应 $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$ 。高熔点的碳化物、氮化物、硼化物粉合成技术已经走向批量生产。

2) 液相法: 具有设备简单、原料容易获得、均匀性好、化学组成控制准确等特点。该法包括: 直接沉淀法、共沉淀法、冷冻干燥法、喷雾干燥法、溶胶—凝胶法。美国 Nanodyne 公司用喷雾法制备了 WC 晶粒尺寸 $< 50 \text{ nm}$ 的粉末。Rutgers 大学也能批量制备 WC 晶粒尺寸 $< 100 \text{ nm}$ 的粉末。德国 Starck 公司用 CVR 工艺生产了 $5 \sim 50 \text{ nm}$ 的 WC、TiC 等粉末, 日本也有报道生产了 100 nm 的 WC 粉末, 并研制了纳米 WC-Co 硬质合金。

3) 固相法: ①利用金属化合物的热分解制备纳米粉末。②利用强化球磨制备纳米, 该生产 TiC、TiN 已经大量报道^[1-2]。

上述方法各有优、缺点, 笔者重点对液相法制备难熔金属纳米粉末进行了研究, 文中主要介绍这方面的

情况, 并综述了国内外一些先进生产方法, 同时讨论了纳米粉末的一些重要特性。

1 纳米粉末研究进展分析

1.1 化学共沉淀法

国内武汉工业大学采用化学沉淀法已制备出 100 nm 左右 WC-Co 复合粉末, 复合粉末中包含 η -碳化物: $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 。其工艺由 3 个步骤构成^[3]:

1) 配制原始化合物的水溶液成为固定组分的初始溶液并共沉淀以形成化学均匀的钨酸钴和仲钨酸铵复合粉。

2) 热分解该复合粉为氧化钨和钨酸钴复合粉。

3) 氧化钨和钨酸复合粉通过热化学转化, 形成超细 WC-Co 复合粉。

图 1 为采用化学共沉淀法制备的 WC-Co 复合粉末的扫描电镜形貌。

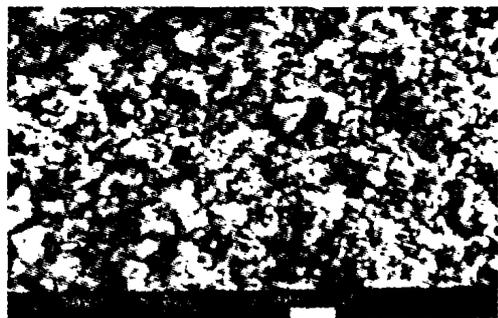


图 1 WC-Co 复合粉末的扫描电镜形貌

1.2 喷雾转化法

用喷雾转化法生产难熔金属纳米复合粉如 W 等, 最先由 Exxon 和 Rutgers 提出。其整个生产过程包括:

* 收稿日期: 2004-10-16

基金项目: 机械传动国家重点实验室访问学者资助项目 (2003(5-3))

作者简介: 黄新 (1970-), 男, 四川自贡人, 重庆大学硕士研究生, 研究方向为粉末冶金。

合适原始溶液的制备和混合;均匀原始粉末的沉积;用热化学转换法将原料转换成所需的纳米 WC-Co 复合粉末等^[4]。

喷雾转化法的显著特点在于,溶剂快速蒸发,同时溶质也快速沉淀,从而能生产出化学成分均匀的 WC-Co 复合粉末。即使用络合原始溶液,也能将原始粉末转换成所需的球状颗粒。因此,仅调节原始溶液的成分就可获得可控的原始粉末成分。喷雾干燥后,通过流化床反应器里的可控气-固反应可以把原始粉末转化成最终纳米复合粉末。该方法转化过程中的决定因素有:1)可溶 W、Co 原料的选择与混合,以便能得到均匀的溶液;2)通过雾化颗粒干燥(喷雾干燥、煅烧或焙烧),溶质从溶剂中快速沉积,形成一种具有非晶形微晶或混合结构、化学成分均匀的原始溶液;在还原气体气氛里,还原原始粉末,随后,在固定的碳和氧量下,Co/CO₂气氛中,流化床反应器里渗碳而形成双相纳米 WC-Co 颗粒。

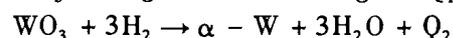
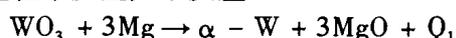
喷雾转化法制得粉末的特点为:颗粒和晶粒多层排列;大颗粒流动、稳定及无粉尘;粉末呈分子级混合;粉末粒度分布窄小。

1.3 机械化学合成法

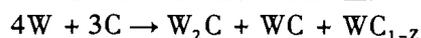
机械化学合成法是一种特殊的机械研磨法,它具有机械合金化(MA)的全部优点,其发热量足以有效提高反应温度,从而在室温下、短时间内制得高熔点合金。该法一般实验步骤如下:

用 WO₃(纯度 > 99%) 和元素 Mg(纯度 99.9%) 的粉末化合物作原料。按 1:1:1 原子成分比,把石墨(纯度 99.9%) 添加到粉末混合物中。均用淬火钢制作研磨球和磨筒,磨球直径为 5~10 mm。研磨球粉末的重量比为 20:1 至 50:1,研磨速度大于 250 r/min。在 H₂-Ar 保护气氛下研磨(镁粉易燃、易爆)。

在研磨过程中发生如下反应^[5-7]:



这里 Q₁ 和 Q₂ 为反应中放出的热量。该热量促使高活性 α-W 与 C 连续扩散反应,扩散反应如下:



用该法制备的粉末粒度目前可达 4~20 nm。

2 实验研究方法

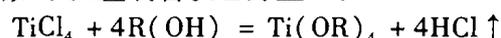
金属醇盐法、溶胶凝胶法等典型的液相法制备纳

米粉末具有成本低廉、设备简单等优点,极易商业化。文中采用金属醇盐法研究了纳米钛化合物粉和 WO₃ 纳米粉。

2.1 金属醇盐法制备纳米钛化合物

2.1.1 钛乙醇盐的制备

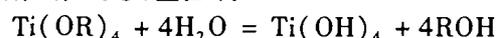
由如下反应制备钛乙醇盐^[8]:



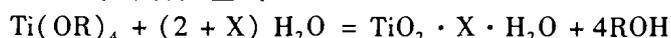
用量筒量取 TiCl₄ 和惰性溶剂混合水浴加热,恒温,滴加入乙醇(并通入氨气中合生成物 HCl),过滤、蒸馏分离溶剂,所制得淡黄色粘稠液体即为钛乙醇盐。

2.1.2 水解制备凝胶

水解由如下反应控制:

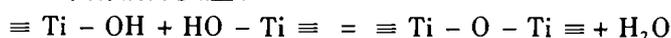


聚结综合反应式:

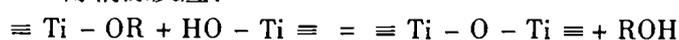


由补偿差热分析测出颗粒中残留 H₂O 量约为 10~20 (wt)%, 聚结反应即水解反应产物的聚合,形成高分子量产品,它通过两个可能的反应完成^[9]:

水解消除反应:



醇消除反应:



2.1.3 实验步骤

在烧瓶中加入无水乙醇,加入钛乙醇盐并搅拌,加入无离子水进行水解,接着加入大量循环使用的醇水溶液,得到凝胶,经旋转真空干燥、煅烧,得到纳米 TiO₂。图 2 为本实验制得的纳米 TiO₂, 平均粒度为 50~80 nm。这种粉末可以用来制超细 TiC 粉末,将可以用在金属陶瓷的制备上,从而可大幅度提高其性能。钛乙醇盐水解制备 TiO₂ 粉末结果见表 1。

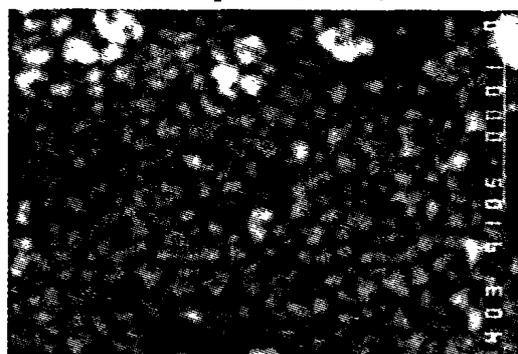


图 2 实验制得的纳米 TiO₂ 电子探针图片

表 1 本实验水解制备 TiO₂ 结果

序号	钛乙醇盐/g	无水乙醇/mL	循环乙醇/mL	无离子水/mL	乙醇回收			应回收/g	烧前钛量/g	烧后钛量/g	烧减率/%	直收率/%
					应回收/mL	实际回收/mL	回收率/%					
1	145.5	250	500	50	903	750	83.1	51.1	70.2	50.4	28.2	98.6
2	143.5	250	500	50	901	700	77.7	50.4	89.9	51.8	42.4	103.8
3	206.8	750	750	80	1 276	1 060	83.1	72.6	106.0	71.4	32.6	98.3
4	183.8	660	300	75	1 165	1 080	92.7	64.4	82.4	60.2	26.9	93.3

2.2 溶胶凝胶法制备 WO_3 纳米粉

溶胶凝胶法是制备纳米粉末的传统方法,其关键技术在于凝胶的制备。笔者使用溶胶凝胶法重点研究了 WO_3 纳米粉的制备。

实验步骤如下:

- 1) 制取钨胶。采用了独特的方法制备了钨胶,与白钨胶不同,呈淡黄色,果冻状,粒度比白钨胶更小;
- 2) 旋转真空干燥。在 ZFQ - 85A 旋转蒸发器中进行;
- 3) 煅烧制得纳米 WO_3 粉末;
- 4) 还原在 $Ar - H_2$ 气氛中进行,还原后通入油蒸汽;
- 5) 采用二步配碳,最终制成超细 WC 粉。

图3为实验所制得的纳米 WC 粉末的情况,平均粒度小于 100 nm。

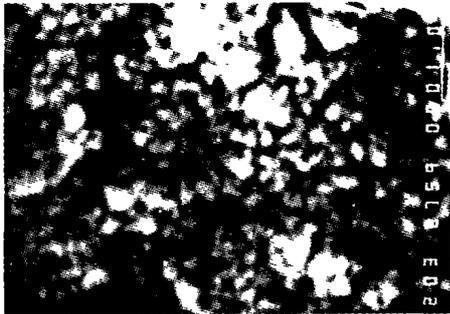


图3 实验制得纳米 WC 粉末电子探针图片

3 实验结果讨论

纳米粉体由于其小尺寸所带来的各种效应及其大的比表面等,可能会出现许多原来大尺寸粉体所不具备或不明显的光、电、磁、催化、冶金性能等。比如一些原本不相熔的金属或聚合物在纳米状态下,可能形成

新的合金,提供新的性能,从而带来许多新的应用。纳米粉体的性能和结构与制备工艺有着密切的关系。

3.1 晶粒生长

显然,纳米晶粒粒径分布取决于其合成过程中,体系中拥有高密度的结晶中心,单位体积内,初始状态,自由能差(ΔF)越大,则生长晶胚的临界尺寸 L 越小,粒度分布窄的粉末具有更强的抵抗再结晶的能力。特别采用溶胶-凝胶法制备粉体,往往在加热温度较高时,聚结再结晶长大十分严重。

3.2 晶格畸变

与普通大尺寸晶粒晶体不同,纳米粉末晶格畸变相当严重。因为在纳米粉体中,其表面原子所占整体原子比例相当大,表面原子难以建立原子间力的平衡,从而必然产生严重畸变(表面原子改变原子间距,发生弹性变形)^[10]。这样,通常会伴随材料的熔点、电、磁性能等发生改变。甚至往往在多组元复合纳米粉中会出现组分不均匀的情况。当然也会造成纳米材料的热力学相平衡条件与普通大尺寸晶粒材料不同,未来纳米材料相图的研究将是重要的项目。

3.3 晶体缺陷

纳米粉体中晶体缺陷的一般形式包含:孪晶、堆垛层错和特殊晶界。与一般普通大尺寸晶粒材料不同的是纳米晶体中存在巨大数量的晶界,从而包含大量的面缺陷,这是造成纳米晶粒长大的根源。一般来说,孪晶、堆垛层错是缺陷中相对稳定的形式,因为他们能量(γ)相当低($\gamma \leq 0.1 \text{ J/m}^2$)。如果将纳米晶体加热到相当高的温度,最后材料中缺陷仅会存在孪晶、堆垛层错^[11]。由于纳米粉末表面缺陷非常多,由此将产生高的位错密度,如图4所示。

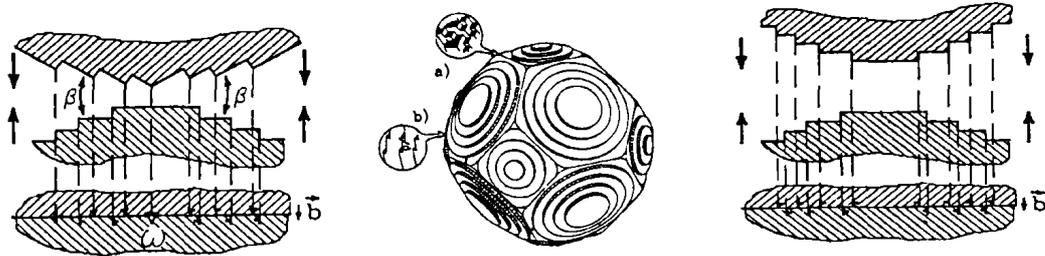


图4 纳米粉末表面结构及萌生位错示意图

这样高的界面位错密度将对烧结产生相当大的影响。所以受尺寸效应的影响,纳米材料中位错非常地不稳定。因为位错在晶体中通常受到两种类型的力:由于界面产生的持续作用力和弹性阻力(往往取决于位错在晶体中位置)。一般大尺寸材料中,前者持续作用力较弱,难以突破晶格阻力,所以位错相对稳定。而在纳米材料中,将相当强大,位错难以稳定。最终压

坯中残存的有较大的内应力。

总之,由于尺寸效应影响,纳米材料与普通大尺寸材料有相当多的不同点,仍需要开展大量研究工作。

4 难熔金属纳米粉末的技术经济分析

纳米粉被用:作液体介质中的弥散相;涂覆在种种基体材料上;固化成致密结构;膜和涂层形成的原料。

以下列举了难熔金属纳米粉末的几个重要用途:

1) 难熔金属纳米粉末制备的技术本身有着不可估量的战略意义,鉴于其在高新技术领域内的巨大作用,国外已开始对该技术实行技术保密和封锁。

2) 难熔金属纳米粉末本身有巨大经济效益。例如:德国 Stark 公司纳米钨粉制品售价 400 ~ 600 美元/kg。

3) 作为活性添加剂有广泛的用途。例如:普通 W 粉在 3 000 °C 左右烧结,添加 0.1% ~ 0.5% 的纳米 Ni 粉,烧结温度可降低至 1 200 ~ 1 310 °C^[12-13]。

4) 在化学分析、生物工程、电子应用、光学等技术领域也有广阔前景。

5 结 语

纳米技术为材料科学的发展开辟了一条新的途径,使人们逐步能弄清微观原子。纳米粉体由于其小尺寸所带来的各种效应及其较大的比表面等特性,具有许多原来大尺寸粉体所不具备或不明显的光、电、磁、催化、冶金性能等,从而带来许多新的应用。纳米粉体的性能和结构与制备工艺有着密切的关系。纳米技术是材料科学的一个重要发展方向,这方面的研究将会为材料科学带来巨大的变革。采用金属醇盐法研制出了纳米钛化物粉和 WO₃ 纳米粉,实验研究表明,金属醇盐法和溶胶凝胶法可以制备出优质的纳米粉末。

参考文献:

[1] DUNMEAD STEPHEN D. Low Temperature Method for Synthesizing Micrograin Tungsten Carbide [P]. 美国专利: 9310042, 1992 - 10 - 26.

- [2] BOCK A, SCHUBERT W D, LUX B. Grain/Particle Growth of Ultrafine WC During W-powder Carburization[Z]. In: Proceedings of the 14 th Plansee-Seminar, Reutte, Austria 1997.
- [3] 王柱,魏民坤,毛京元. 超细 WC 钴复合粉的合成[A]. 全国第六届硬质合金学术会议文集[C]. 株洲:株洲硬质合金有限责任公司,1998.
- [4] TAN G L, WU X J. Chemically Synthesize Nano-WC[J]. Powder Metallurgy, 1998,41(4): 300 - 302.
- [5] GOREN-MUGINSTEIN G R. Sintering Study of Nanocrystalline Tungsten Carbide Powders[J]. Nanostructured Materials, 1998,10(5):795 - 782.
- [6] BERGER S. Nanocrystalline Materials: a Study of WC-based hard Metals [J]. Progress in Materials Science, 1997, 42: 311 - 315.
- [7] ARATA P. Solid or Liquid Phase Sintering of Nanocrystalline WC/Co Hardmetals[J]. Nanostructured Materials, 1998,10(2):245 - 256.
- [8] 李大成,范明,周大利,等. 钛乙醇盐制备方法的改进[J]. 成都科技大学学报,1994,(3):7 - 10.
- [9] 李大成. 盐合成及其水解制备 TiO₂ 微粉的研究[J]. 功能材料,1995,26(3):278 - 282.
- [10] DOUGLAS C, HAGUE. Controlling Crystallinity During Processing of Nanocrystalline Titanin[J]. J Am Ceram Soc,177(7):45 - 48.
- [11] MOROKHOV ID. Physical Phenomena in Highly Dispersed Mekia, Energoartomizdat[J]. Moscow, 1984,63 - 68.
- [12] ALMOND E A, ROEBUCK B. Some Characteristics of Very Fine-grained Hard Metals[J]. Metal Powder Report, 1987, 42(8):514 - 515.
- [13] CARROLL D F. Processing and properties of ultrafine WC/Co hard materials[J]. Proceedings of the 14th International Plansee Seminar, Reutte, Austria, 1997,2:168 - 182.

Review on Synthesis Refractory Nanoparticles

HUANG Xin¹, LIU Qing-cai¹, SUN Ya-li¹, LUO Jun²

(1. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
2. Zigong Cemented Carbide CORP, LTD. Zigong 643011, Sichuan, China)

Abstract: In general, the process of synthesis the refractory nanoparticles is classified as solid state, liquid state and gaseity. The new progress and development in the study of refractory nanoparticles are investigated. The synthesis technology of the refractory nanoparticle in liquid state is discussed mostly. The refractory nanoparticles is synthesized by the liquid state. The characteristics and the structure of the refractory nanoparticles have been studied in this paper.

Key words: refractory nanoparticles; TiO₂; WC-Co; structural and characteristics