

Co₆W₆C 化合物的热力学研究

范金莲, 刘雪梅, 王海滨, 宋晓艳

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 以高纯钨、钴、碳粉为原料, 在真空条件下制备获得物相纯净的 Co₆W₆C 化合物, 对 Co₆W₆C 进行系列实验测定并结合计算得出了其相关的热力学参数。结果表明: 在原料粉中碳含量为 0.98%~1.06% (质量分数)、真空反应温度为 1000 °C、保温时间为 1 h 的条件下, 可制备获得物相纯净的 Co₆W₆C。结合其等压热容及 1173 K 下氧化反应的反应焓测定结果, 通过计算获得了 Co₆W₆C 的标准摩尔熵 (S_m^\ominus)、标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$) 等热力学参数以及其等压热容 (C_p)、焓 (H)、熵 (S) 和吉布斯自由能 (G) 等基础热力学参量随温度变化的函数关系。

关键词: Co₆W₆C; 真空反应; 热力学计算

中图分类号: TG135^{+.5}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3352-05

WC-Co 硬质合金因具有高的硬度和耐磨性、较好的化学稳定性以及较高的横向断裂强度等而广泛运用于机械加工、冶金、矿山工具等领域^[1-3]。然而, 由于 WC-Co 硬质合金中粘结相 γ 和 WC 构成的两相区碳含量范围较窄^[4], 在 WC-Co 硬质合金实际制备过程中, 非常容易出现缺碳或脱碳现象, 生成缺碳相。WC-Co 硬质合金中的缺碳相常称为 η 相, 包括 Co₆W₆C、Co₃W₃C、Co₂W₄C 等。 η 相本身性质硬而脆, 当其存在数量较大时, 会明显影响合金的力学性能, 如韧性、强度显著下降。但是, 对于某些具有特殊要求的工件, 如镀锌设备中的沉没辊^[5]、小尺寸径向钻头^[6]等, 当合金组织中出现一定量的 η 相时, 可以有效提高工件的耐腐蚀性能和耐磨性能。由此可见, 控制硬质合金组织中 η 相的存在、含量及其转变, 对合金性能及应用至关重要。Co₆W₆C 作为 WC-Co 硬质合金中最常见的 η 相, 近年来受到较多关注。T. Tsuchida 等人用惰性气体保护加热的方法制备得到了 Co₆W₆C^[7], 但其制备工艺较为繁琐; D. V. Suetin 等人用第一性原理计算的方法得到了 Co₆W₆C 的晶胞参数、电子结构及磁性能^[8]; N. A. Dubrovinskaja 等人对 Co₆W₆C 化合物的热膨胀及压缩性能进行了测定^[9]等。然而, 目前关于 Co₆W₆C 化合物的热力学参数、稳定性及相转变特性等, 缺乏系统的研究和规律性认识, 而关于缺碳相化合物基本特性的研究和调控, 是保证 WC-Co 硬质合金具有稳定高性能的重要基础。

本研究以钨、钴、碳粉为原料, 利用球磨混合和真空反应, 首先制备物相纯净的 Co₆W₆C 化合物, 然后通过实验测定 Co₆W₆C 的等压热容及其氧化反应过程中的焓变, 以之为基础, 结合热力学计算得出该化合物的系列热力学基础参量, 用于分析 Co₆W₆C 的热力学稳定性。

1 Co₆W₆C 的制备

利用 JSM6500 型高分辨扫描电镜 (SEM) 观察制备前原料粉末的显微形貌如图 1 所示。可以看出钨粉 (平均粒度为 1.3 μm)、钴粉 (平均粒度为 0.6 μm)、碳粉 (平均粒度为 0.34 μm) 的粒度分布均匀且物相纯净。

将钨、钴、碳粉按一定化学计量比进行称量配比后放入硬质合金球磨罐中, 以无水乙醇为球磨介质, 用行星球磨机球磨 20 h 后取出烘干, 并压块。将压制好的块体放入真空反应炉中加热至 1000 °C, 保温 1 h 以保证反应充分进行。利用 D/max-3c 型 Cu 靶辐射 X 射线衍射 (XRD) 仪对制备得到的 Co₆W₆C 进行物相分析, 结果如图 2 所示, 再结合碳硫分析仪 (Leco-CS844) 对 Co₆W₆C 碳含量的测定结果 (C 含量为 0.819 36%, 质量分数), 可知所制备的 Co₆W₆C 物相纯净。

需要指出的是, 本实验原料粉中的碳含量为 0.98%~1.06% (质量分数), 略高于 Co₆W₆C 的理论碳含量 0.82%, 主要是考虑到: 原料碳粉为不定形碳, 其粒径小、活性高, 在干燥过程中容易造成碳的消耗; 此

收稿日期: 2016-11-10

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) (SS2013AA031401); 国家杰出青年科学基金 (51425101); 国家自然科学基金 (51174009)

作者简介: 范金莲, 女, 1986 年生, 硕士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392311, E-mail: jinlianfan212@163.com

外, 真空反应过程中, 由于炉内真空度的影响, 在加热及高温保温阶段, 炉内气氛容易造成碳的消耗。因此, 需要在理论碳含量的基础上对原料粉中的碳进行适当补偿。

2 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 的热力学分析

2.1 标准摩尔熵 (S_m^\ominus)

利用 PPMS-6000 型多功能物性测量系统(Physical Property Measurement System, PPMS)^[10]对 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 的低温等压热容进行测定, 结果如图 3 所示, 测定的温度范围为 5~300 K, 升温速率 5 K/min。

5~20 K 温度范围内热容随温度变化的函数利用德拜公式^[11]拟合:

$$C_{p_1} = AT^3 \quad (1)$$

式中, A 为常数, 拟合结果为 $A=1.24 \times 10^{-3}$, 20~298 K 温度范围内应用以下表达式拟合:

$$C_{p_2} = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (2)$$

式中, a 、 b 、 c 、 d 为常数, 拟合结果为 $a=3.43$, $b=3.28$, $c=-3.57 \times 10^{-4}$, $d=-3.89 \times 10^{-3}$ 。对不同温度段的 C_p/T

进行积分求和可得 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 的标准摩尔熵(假设 0 K 下, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 的标准摩尔熵为 0)为:

$$S_m^\ominus = S_1 + S_2 = \int_0^{25} \frac{C_{p_1}}{T} dT + \int_{25}^{298} \frac{C_{p_2}}{T} dT = 431 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1} \quad (3)$$

2.2 高温等压热容 (C_p)

利用高温滴落式量热仪(MHTC96 Evo)对 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 进行高温热容测定, 结果如图 4 所示, 测定的温度范围为 298~1100 K, 升温速率为 10 K/min。用式 (2) 对测试结果进行拟合, 可以得到 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 的高温等压热容随温度变化的函数关系为:

$$C_p = 487 - 0.32T - 1.13 \times 10^7 T^{-2} + 2.21 \times 10^{-4} T^2 \quad (4)$$

2.3 标准摩尔生成焓 ($\Delta_f H_m^\ominus$)

利用超高温热重分析仪 (Setsys Evo) 对 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 1173 K 下氧化反应的反应焓进行测定, 具体步骤是: 将 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 粉末在 N_2 下保护加热, 升温速率 10 K/min, 当温度达到 1173 K 时通入空气, 使样品充分氧化。

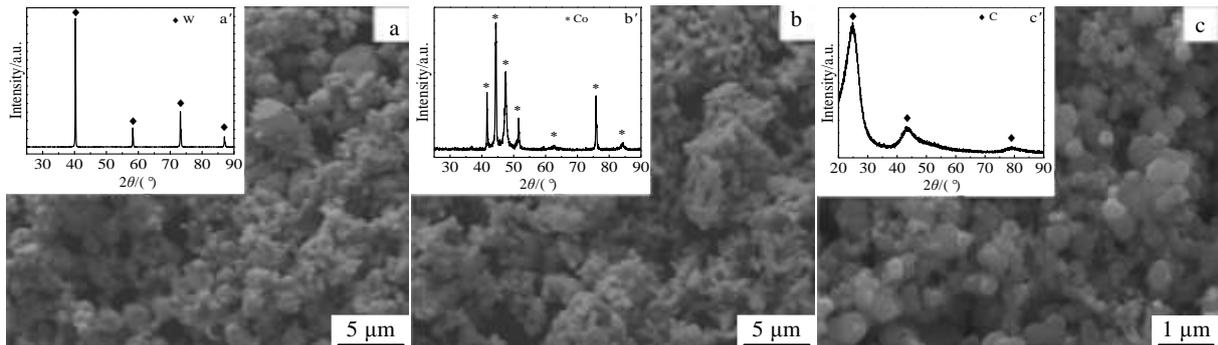


图 1 钨、钴、碳粉的 SEM 照片及 XRD 图谱

Fig.1 SEM images (a, b, c) and XRD patterns (a', b', c') of W, Co and carbon black powers: (a, a') W, (b, b') Co, and (c, c') carbon black

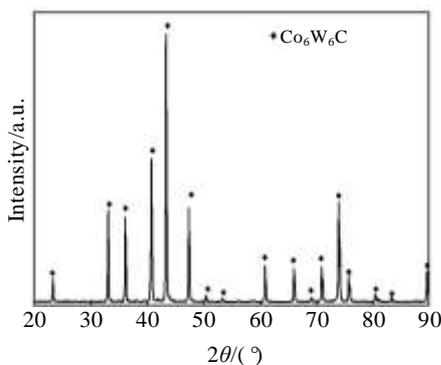


图 2 真空条件下制得的 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the as-synthesized $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ synthesized in vacuum condition

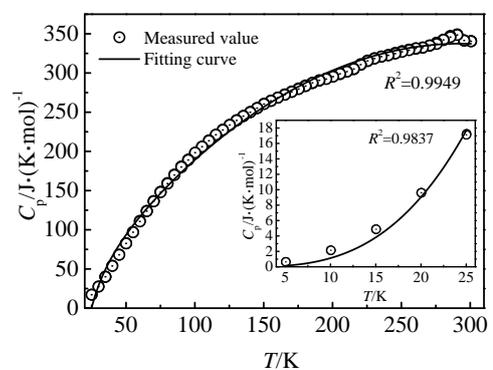


图 3 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 等压热容随温度 (5~300 K) 变化的曲线

Fig.3 Measured isobaric heat capacity of $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ via temperature (5~300 K)

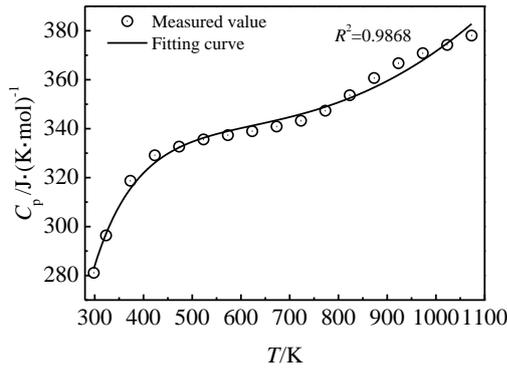


图 4 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 等压热容随温度 (298~1100 K) 变化的曲线
Fig.4 Measured isobaric heat capacity of $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ via temperature (298~1100 K)

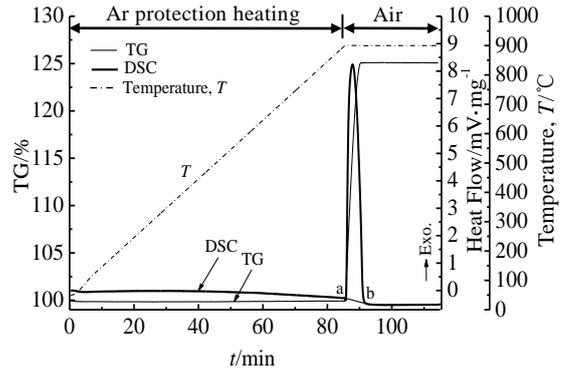


图 5 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 加热到 1173 K 进行氧化反应的 TG-DSC 曲线
Fig.5 TG-DSC curves of the oxidation of $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ at 1173 K

$\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 在 1173 K 下氧化反应的 TG-DSC 曲线如图 5 所示, 对图中点 a 到点 b 之间的反应峰进行积分求面积, 可得到 $\Delta_f H_m(1173 \text{ K}) = -5423 \text{ kJ/mol}$ 。

氧化反应产物的物相分析如图 6 所示。可以看出, 产物为单相 CoWO_4 , $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 在 1173 K 下氧化反应的化学反应方程式为:



根据基希霍夫 (Kirchhoff) 公式, 反应式 (5) 在 298 K 下的标准摩尔反应焓 $\Delta_f H_m^\theta$ 可由下式表示:

$$\Delta_f H_m^\theta = \Delta_f H_m(298 \text{ K}) = \Delta_f H_m(1173 \text{ K}) + \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (6)$$

$$\Delta H_1 = \int_{298 \text{ K}}^{1173 \text{ K}} [C_p(\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}) + 13C_p(\text{O}_2)] dT \quad (7)$$

$$\Delta H_2 = \int_{1173 \text{ K}}^{298 \text{ K}} [6C_p(\text{CoWO}_4) + C_p(\text{CO}_2)] dT \quad (8)$$

式中, 各物质 C_p 随温度的变化的函数可从 SGTE 数据库^[12]中查到, 即:

当温度为 298~1000 K 时:

$$C_p(\text{O}_2) = 26.92 + 0.02T + 2.29 \times 10^5 T^{-2} - 6.77T^2 - 79.16T^{-0.5} \quad (9)$$

当温度为 1000~1200 K 时:

$$C_p(\text{O}_2) = 89.68 - 0.001T - 1.87 \times 10^7 T^{-2} - 4126.54T^{-0.5} + 95803.96T^{-1} \quad (10)$$

当温度为 298~986 K 和 986~1200 K 时, CoWO_4 的 C_p 可分别由式 (11) 和 (12) 表示:

$$C_p(\text{CoWO}_4) = 115.48 + 0.05T \quad (11)$$

$$C_p(\text{CoWO}_4) = 122.38 + 0.04T \quad (12)$$

当温度为 298~1200 K 时:

$$C_p(\text{CO}_2) = 103.34 - 0.004T - 4 \times 10^4 T^{-2} - 1748.29T^{-0.5} + 11004.74T^{-1} \quad (13)$$

将式 (4)、(9) ~ (13) 分别带入式 (7)、(8), 计算得到 ΔH_1 和 ΔH_2 , 结合测得的数据 $\Delta_f H_m(1173 \text{ K}) =$

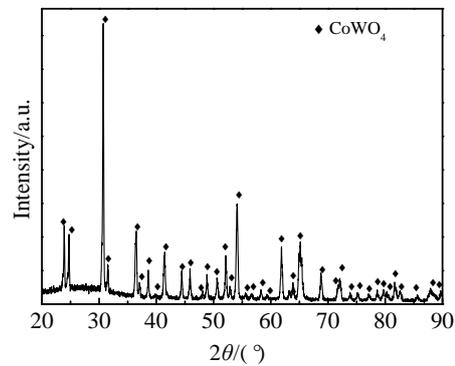


图 6 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 在 1173 K 氧化所得粉末的物相分析
Fig.6 Phase analysis of powder obtained by oxidation of $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ at 1173 K

-5423 kJ/mol , 可得到反应方程 (5) 在 298 K 下的标准摩尔反应焓 $\Delta_f H_m^\theta = -5579 \text{ kJ/mol}$ 。同时, 反应式 (5) 的标准摩尔反应焓又可由下式计算:

$$\Delta_f H_m^\theta = 6\Delta_f H_m^\theta(\text{CoWO}_4) + \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\theta(\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}) - 13\Delta_f H_m^\theta(\text{O}_2) \quad (14)$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{CoWO}_4) = -1137 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$$

因此, 可以得到 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 的标准摩尔生成焓:

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}) = -1636 \text{ kJ/mol}$$

2.4 焓 (H)、熵 (S)、吉布斯自由能 (G) 随温度变化的函数

根据基希霍夫 (Kirchhoff) 方程得到焓 $H(T)$ 和熵 $S(T)$ 随温度 T 的变化关系为:

$$H(T) = \Delta_f H_m^\theta + \int_{298}^T C_p dT \quad (15)$$

$$S(T) = S_m^\theta + \int_{298}^T C_p / T dT \quad (16)$$

同时, 吉布斯自由能:

$$G(T) = H(T) - TS(T) \quad (17)$$

因此, Co₆W₆C 化合物在不同温度下的焓 $H(T)$ 、熵 $S(T)$ 、吉布斯自由能 $G(T)$ 可表示为:

$$H(T) = -1.8 \times 10^6 + 487T - 0.16T^2 + 1.1 \times 10^7 T^{-1} + 7.4 \times 10^{-5} T^3 \quad (18)$$

$$S(T) = -2322 - 0.32T + 5.65 \times 10^6 T^{-2} + 1.1 \times 10^{-4} T^2 + 487 \ln T \quad (19)$$

$$G(T) = -1.8 \times 10^6 + 2809T - 487T \ln T + 0.16T^2 - 3.7T^3 - 5.65 \times 10^6 T^{-1} \quad (20)$$

3 Co₆W₆C 热力学参数的应用

在硬质合金制备中 W、W₂C 是常见的中间相^[13]。然而, 即使 WC 和钴粉中含有 W、W₂C 相, 烧结制备的块体材料中却不常含有 W 和 W₂C 相, 而在一定的条件下会出现 Co₆W₆C 相^[14]。为分析 W、W₂C、Co、C 和 Co₆W₆C 之间的关系, 应用上述研究得到的 Co₆W₆C 的热力学参数, 对硬质合金制备过程中可能出现的如下反应进行热力学计算。



上述反应的吉布斯自由能变化的计算结果如图 7 所示。可以看出, 在预测的温度范围内, 式 (21) 和 (22) 反应过程的吉布斯自由能均小于零, 也就是说, 当反应物为 W、Co、C 或 W₂C、Co、C 时, 反应均可能发生, 得到的产物均为 Co₆W₆C。为验证热力学计算预测结果, 本研究设计以下实验: 将碳含量为 1.06% (质量分数) 的钨、钴、碳混合粉在 700, 800, 900, 1000 °C 下进行真空反应, 保温时间为 1 h, 不同温度反应产物的物相分析如图 8 所示。可以看出, 当反应温度为 700 °C 时, 粉末的成分没有变化; 当温度升高到 800

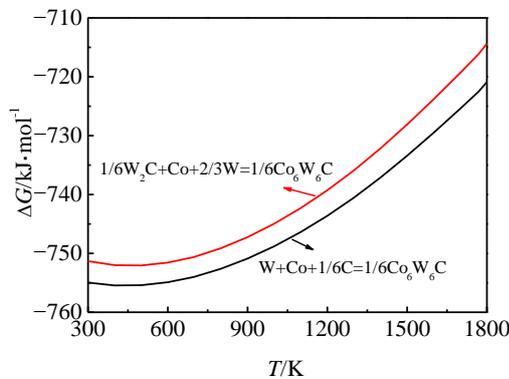


图 7 反应 (21) 和 (22) 吉布斯自由能 (ΔG) 随温度变化关系
Fig.7 Changes of Gibbs free energy (ΔG) with temperature for reactions (21) and (22)

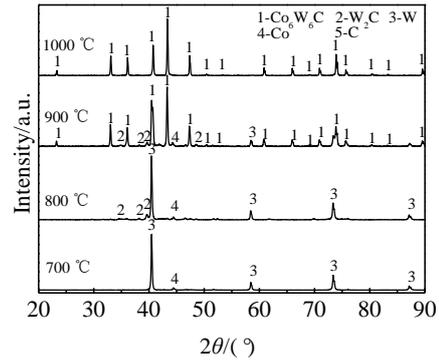


图 8 碳含量为 1.06% 混合粉在不同温度下反应后所得粉末的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of the powders obtained by reactions of mixed powder with 1.06% carbon addition at different temperatures

°C 时, 混合粉中的钨粉和碳粉开始反应, 生成少量 W₂C; 当反应温度为 900 °C 时, 有大量的 Co₆W₆C 生成, 同时还存在着少量的 W₂C、Co 和 W; 当反应温度为 1000 °C 时, 得到单相的 Co₆W₆C 化合物。由此可见, 当反应物为 W、Co、C 时, 可直接反应生成 Co₆W₆C; 当反应物为 W₂C、Co 和 W 时, 也可生成 Co₆W₆C。吴迪等人以含有 WC 和 W₂C 相的铸造碳化钨和钴为原料, 制备过程中也出现了 W、W₂C 中间相, 但最终制备出了物相为 Co₂W₄C 和 Co₆W₆C 的混合相粉末^[14], 该实验结果也证明了反应 (21) 的发生。因此, 本实验结果和文献实验报道均证实反应 (21) 和 (22) 能够发生, 由此证明了本研究通过系列实验和计算得到的 Co₆W₆C 的热力学参数的正确性。这些热力学参量应用于 Co-W-C 体系中缺碳相化合物的预测和调控, 对高性能硬质合金的设计和制备具有重要的指导意义。

4 结论

1) 以钨、钴、碳粉为原料, 在碳含量为 1.06% (质量分数)、真空反应温度为 1000 °C、保温时间为 1 h 的工艺条件下, 制备得到物相纯净的 Co₆W₆C 化合物。

2) 对制备的 Co₆W₆C 化合物进行实验测定和计算, 获得 Co₆W₆C 的标准摩尔生成焓为 -4198.25 kJ/mol, 标准摩尔熵为 431 J/K mol, 并计算得到 Co₆W₆C 化合物的比热、焓、熵、吉布斯自由能随温度变化的函数。

3) 应用获得的热力学参数对 Co-W-C 体系中可能生成 Co₆W₆C 的 2 种反应过程进行了热力学计算和分析, 预测结果得到了实验验证, 证明了本研究得到的

Co₆W₆C 热力学参量的正确性。本研究结果对 WC-Co 硬质合金制备中缺碳相的控制和利用具有指导意义。

参考文献 References

- [1] Wang Song(王松), Xie Ming(谢明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 145
- [2] Tan Yongsheng(谭永生), Cai Heping(蔡和平), Liu Zhongxia(刘忠侠) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(5): 58
- [3] Huang Xin(黄新), Sun Yali(孙亚丽), Yan Jie(颜杰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(12): 1889
- [4] Mattias E, Susanne N. *Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2005, 23(4-6): 242
- [5] Wu Xibin(伍细斌). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changsha: Hunan University, 2012
- [6] Throw-away Tip for Drill. *Japan Patent*, 2001165753[P]. 2002
- [7] Takeshi T, Naruki M. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2002, 22(13): 2401
- [8] Suetin D V, Shein I R, Ivanovskii A L *et al.* *Physica B*[J], 2009, 404(20): 3544
- [9] Dubrovinskaia N A, Dubrovinsky L S, Saxena S K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1999, 285(1-2): 242
- [10] Lashley J C, Hundley M F, Migliori A *et al.* *Cryogenics*[J], 2003, 43(6): 369
- [11] Konings R J M, Popa K. *J Chem Thermodynamics*[J], 2008, 40(6): 931
- [12] Dinsdale A T. *Calphad*[J], 1991, 15(4): 317
- [13] Ban Z G, Shaw L L. *Acta Materialia*[J], 2001, 49(15): 2933
- [14] Wu Di(吴迪), Xiong Zhixiang(熊志翔), Bai Yinglong(白英龙) *et al.* *Materials Science and Engineering of Power Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2011, 16(4): 47

Thermodynamic Properties of Co₆W₆C Compound

Fan Jinlian, Liu Xuemei, Wang Haibin, Song Xiaoyan

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: W, Co and carbon black powders were used as raw materials to prepare the single phase Co₆W₆C compound. By optimizing the preparation parameters, i.e. with the carbon black addition of 0.98 wt%~1.06 wt% and the reaction temperature kept at 1000 °C for 1 h in the vacuum condition, pure compound of Co₆W₆C was made. Subsequently, by a series of experimental measurements, the thermodynamic parameters of Co₆W₆C were obtained, based on which thermodynamic calculations were performed. The thermodynamic properties such as the standard molar entropy (S_m^\ominus), standard molar enthalpy of formation ($\Delta_f H_m^\ominus$), isobaric heat capacity (C_p), enthalpy (H), entropy (S) and Gibbs free energy (G) were obtained as functions of temperature.

Key words: Co₆W₆C; vacuum reaction; thermodynamic calculation

Corresponding author: Song Xiaoyan, Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, P. R. China, Tel: 0086-10-67392311, E-mail: xysong@bjut.edu.cn