

不同氧化钨氢还原制取超细钨粉

廖寄乔, 黄志锋, 吕海波, 陈绍衣, 邹志强

(中南工业大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

[摘要] 选取相成分单一的氢钨青铜 (HTB, $H_{0.33}WO_3$)、铵钨青铜 (ATB, $(NH_4)_{0.5}WO_3$)、紫钨 (TVO, $WO_{2.72}$)、黄钨 (TYO, WO_3) 和相成分不单一的蓝钨 (TBO, 含 $WO_{2.9}$ 和 $WO_{2.72}$ 两相) 作为原料, 研究钨原料对制取超细钨粉的影响. 结果表明, 相成分单一的氧化钨通过氢还原能制取细而均匀的钨粉, 紫钨 $WO_{2.72}$ 制得的钨粉细而均匀, 分散性好, 是适合做微晶硬质合金的原料.

[关键词] 氧化钨; 氢还原; 超细钨粉

[中图分类号] TF123.72

[文献标识码] A

[文章编号] 1005-979X(2000)01-0051-05

20 世纪 50 年代, 钨粉制造业在选用氧化钨原料方面发生了巨大变化. 在此之前, 国内外钨粉生产多以钨酸和黄色氧化钨为原料, 到 60~70 年代, 美国、法国、荷兰、英国等国家先后普遍采用了蓝色的氧化钨 (以下简称蓝钨, 简称为 TBO) 为原料取代了钨酸和黄色三氧化钨 (以下简称黄钨) 来生产钨粉. 我国在 70 年代末和 80 年代初, 就开始了蓝钨的研制与生产, 在 80 年代末和 90 年代初, 用蓝钨完全取代了黄钨, 硬质合金产品质量和经济效益都明显提高. 在钨丝厂中, 80 年代中期成都 745 厂引进英国灯泡金属公司的工艺, 用蓝钨原料生产不下垂钨丝, 使我国钨粉生产技术与设备迈上了一个新的台阶^[1].

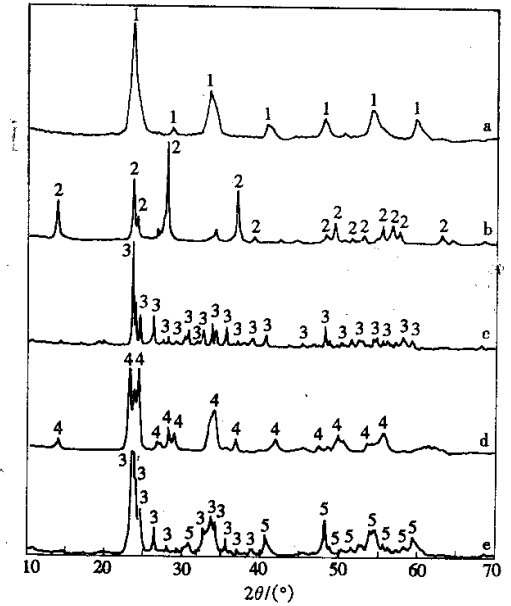
超细钨粉 (平均颗粒尺寸不大于 $0.5 \mu m$) 已经能够工业化生产^[2], 至 1998 年底, 株洲硬质合金厂已经能批量生产平均颗粒尺寸小于 $0.2 \mu m$ 的超细钨粉. 生产超细钨粉对氧化物原料提出了越来越高的要求, 而在如何制取极细而又均匀的钨粉及怎样使超细钨粉用于制取微晶硬质合金以使其具有最佳硬度、强度及韧性等方面的报道较少^[2~6]. 为此, 作者选用了几种钨的氧化物, 通过传统氢还原工艺对超细钨粉的制取进行了研究.

1 实验与试验

1.1 氧化钨原料的选择

为了证明氧化钨原料对制取 (亚) 超细钨粉有着显著影响, 选择相成分不同的氧化钨作为原料, 其编号如表 1 所示. 图 1 为 5 种氧化钨原料的 X 射线

衍射图谱.



a—HTB; b—ATB; c—TVO; d—TYO; e—TBO
1— $H_{0.33}WO_3$; 2— $(NH_4)_{0.5}WO_3$;
3— $WO_{2.72}$; 4— WO_3 ; 5— $WO_{2.9}$

图 1 5 种氧化钨的衍射图谱

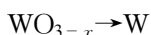
表 1 实验的样品名称及其编号

编号	样品名称
HTB	氢钨青铜 $H_{0.33}WO_3$
ATB	铵钨青铜 $(NH_4)_{0.5}WO_3$
TVO	紫钨 $WO_{2.72}$
TYO	黄钨 WO_3
TBO	蓝钨 $WO_{2.9}$ (约 25%) + $WO_{2.72}$ (约 75%)

注: 表中数据为质量分数.

1.2 氧化钨氢还原工艺条件

采用四管还原炉,顺氢推舟,推舟速率为 4 舟/h,氢流量为 30 m³/h;采用两带冷却方式,3 个温区温度分别为 650、750、800 ℃,在每个温区氧化钨原料各停留 1 h,所有氧化钨原料都放于同一炉管中还原,以保证同一还原条件;每种原料质量均取为 20 g,以保证同一料层厚度;舟皿采用 80 mm×50 mm×20 mm(长×宽×高)的瓷舟;所有装原料的瓷舟都放于一个大舟皿内,同时推入还原炉,以保证还原工艺一致.反应途径为:



2 实验结果

对氧化钨原料和还原后所得钨粉作多点 BET 比表面积(S_{BET})和钨粉的 BET 粒度(d_{BET})分析,结果如表 2 所示.

表 2 氧化钨和钨粉的 S_{BET} 和 d_{BET} 值

氧化钨原料		
编号	名称	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
HTB	氢钨青铜 $\text{H}_{0.33}\text{WO}_3$	9.046
ATB	铍钨青铜 $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{WO}_3$	7.644
TVO	紫钨 $\text{WO}_{2.72}$	1.798
TYO	黄钨 WO_3	2.250
TBO	蓝钨 $\text{WO}_{2.9} + \text{WO}_{2.72}$	6.114
钨粉		
对应钨粉编号	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{BET}}/\mu\text{m}$
HTBW	2.689	0.12
ATBW	5.161	0.06
TVOW	3.901	0.08
TYOW	3.452	0.09
TBOW	3.944	0.08

d_{BET} 的计算公式为:

$$d_{\text{BET}} = 6/(\rho \cdot S_{\text{BET}})$$

其中: ρ 为钨粉密度,19.3 g/cm³.

3 讨论

3.1 氧化钨原料比表面积与活性对钨粉粒度的影响

大量文献指出^[2,3,7],高比表面的氧化钨能制得高比表面的钨粉.通过本次试验发现(见表 2),氢钨青铜的比表面达到 9.046 m²/g,而其制得的 W 粉比表面只有 2.7 m²/g 左右;紫钨的比表面只有 1.798 m²/g,而其还原后的 W 粉比表面达到了 3.9 m²/g.文献^[7]指出,在 TBO 中, $\text{WO}_{2.72}$ 和铍钨青铜(ATB)的活性最高,因此在考察氧化钨比表面积的同时,要考虑其活性.本次试验结果恰恰证实了

这一点,高活性、高比表面(7.64 m²/g)的 ATB 制得的钨粉比表面积最大(5.161 m²/g),BET 粒度达到了 0.06 μm ,如图 2 所示.

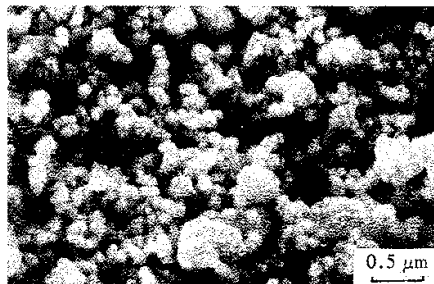


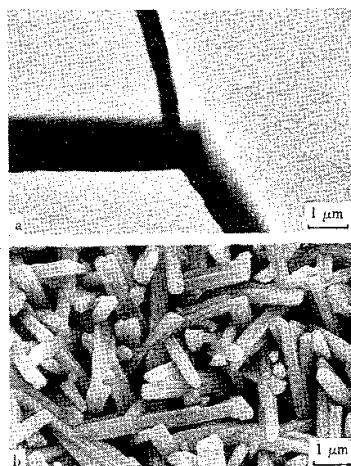
图 2 ATBW 形貌

3.2 铍钨青铜与 $\text{WO}_{2.72}$ 原料结构对钨粉粒度的影响

通过研究炉气和料层的湿度对氧化钨氢还原动力学和钨粉粒度的影响,得出:如何从反应空间和料层内部迅速排走还原反应所产生的水汽是成功制取细钨粉的关键措施之一^[6,8].

从图 3 可明显看出,ATB 本身颗粒具有很多裂纹,但分布不均匀;而 TVO 由许多棒状晶体相互搭桥而成,形成分布较均匀的孔隙,这种孔隙在装舟量同时增加的情况下,就表现出其强烈的优势.由这 2 种 TBO 生产出的钨粉 SEM 图像如图 2 和图 4 所示.

很明显,ATBW 颗粒结合较紧,很难分散(见图 2);TVOW 颗粒均匀,分布很散,有利于下一个碳化工序的进行(见图 4).



a—ATB; b—TVO

图 3 ATB 和 TVO 的 SEM 图像

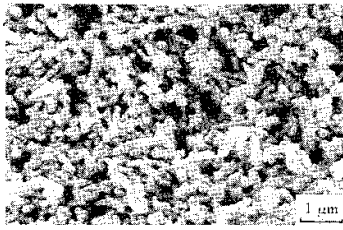
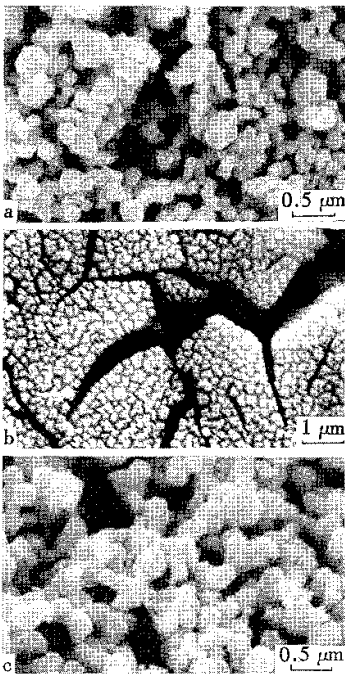


图 4 TVOW 的 SEM 图像

3.3 氧化钨相成分对钨粉均匀性的影响

采用单一相成分的 ATB, TVO, HTB, TYO 和相成分不单一的 TBO 生产超细 W. TBOW, TYOW 和 HTBW 的 SEM 图像如图 5 所示, 可以看出, TBOW 有部分钨颗粒特别大, 这种大颗粒在以后的碳化过程中稍遇升温即可长大, 而形成粗大的 WC 晶粒; ATBW, TVOW, TYOW 和 HTBW 的颗粒大小较均匀(见图 2 A, 5b, 5c), 而氢钨青铜(HTB)由于有着特殊的孔结构, 由其还原后得到的钨粉虽有部分长大趋势, 但比较均匀. 可见, 用单一相成分的氧化钨原料能制得较均匀的细钨粉.



a—TBOW ; b—TYOW ; c—HTBW

图 5 TBOW, TYOW 和 HTBW 的 SEM 图像

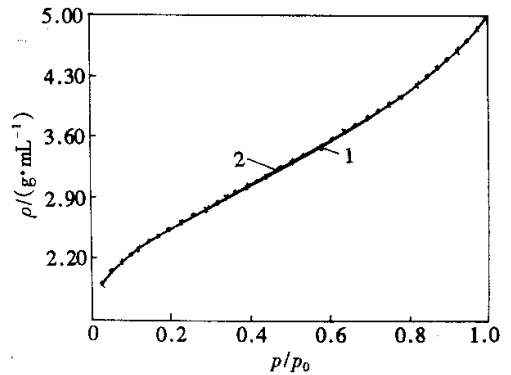
3.4 氧化钨孔隙结构对钨粉粒度和均匀性的影响

3.4.1 氢钨青铜 (HTB)

氢钨青铜的吸附/脱附等温线如图 6 所示. 其中, p/p_0 为吸附/脱附过程中吸附质的相对压力. 可

以看出, 吸附等温线为典型的 II 类等温线^[9], 脱附等温线与吸附等温线重合. 这种类型的吸附回线其孔结构模型是一端封闭的圆筒孔.

该类型的孔使得在同一相对压力下发生毛细孔凝聚与毛细孔蒸发, 所以吸附回线重合. 可以想象, 氢钨青铜含有大量的这种类型的孔隙, 其孔隙体积每克达到了 $21.18 \mu\text{L}$ (通过脱附等温线计算), 因此, 粉末的比表面积大 ($9.046 \text{ m}^2/\text{g}$), 使得 H_2 进入以后产生的水汽不容易流走, 在孔隙内形成压力, 外面的 H_2 要流入也需一定时间, 这样, 随着时间延长, W 颗粒逐渐长大(见图 5c).

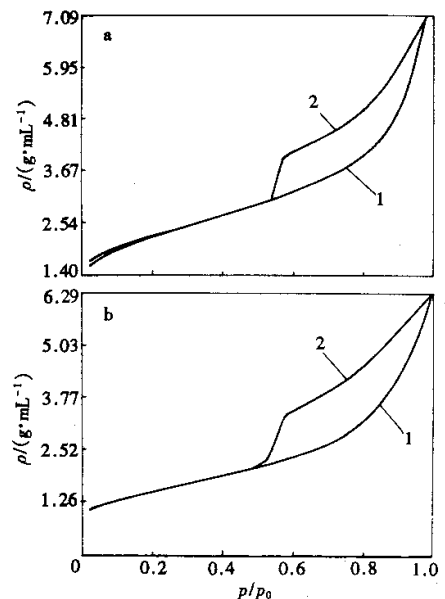


1—吸附曲线; 2—脱附曲线

图 6 氢钨青铜 (HTB) 的吸附/脱附等温线

3.4.2 铈钨青铜 (ATB (NH_4)_{0.5}WO₃) 与黄钨 (TYO, WO₃)

从图 7 可以看出, ATB 和 TYO 这 2 种产品有着



a—ATB 的吸附/脱附等温线; b—TYO 的吸附/脱附等温线;

1—吸附曲线; 2—脱附曲线

图 7 ATB 和 TYO 的吸附/脱附等温线

相同形状的吸附回线,其共同特性是吸附等温线在相对压力达到 0.8~0.9 时陡然上升,而脱附回线在中等相对压力处陡然下降,此种吸附回线反映了它们具有一种平行壁的狭缝状毛细管孔^[9].

这种类型的孔,其气液界面是一平面(对凝聚而言)因此,只有在 N_2 (吸附质)相对压力接近 1 时才凝聚.而蒸发时,其相对压力为^[9]

$$r_K = -\gamma \cos \varphi / [RT \ln p/p_0]$$

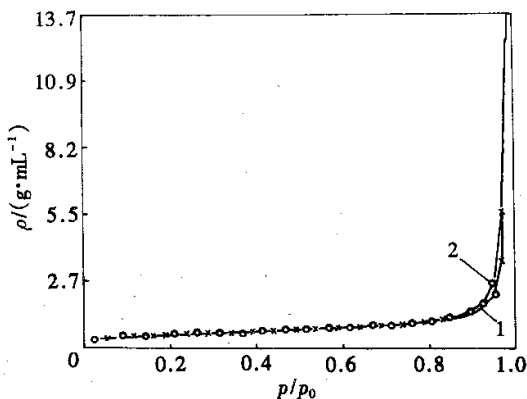
其中: r_K 为开尔文半径; γ 为界面能; φ 为接触角; T 为热力学温度; R 为常数; p/p_0 为吸附质相对压力.

这种类型的孔在还原过程中有利于 H_2 进入和 H_2O 出来,从而使生产出来的 W 粉较细(见图 2 和 5b).

3.4.3 紫钨(TVO, $WO_{2.72}$)

图 9 为紫钨的吸附/脱附等温线.该曲线与其它氧化钨的吸附/脱附曲线明显不同,它反映的是一种典型结构,是四面都开放的尖劈形毛细管.由相互倾斜的片或模堆积成的毛细孔将产生此类回线.

吸附/脱附等温线之所以几乎重合,是因为尖劈形距离小的一边达到几个或几十个分子直径,在低压力阶段,这段小孔隙被 N_2 分子的单层或多层吸附膜所填满,形成了一种一端封闭的尖劈形孔结构,这样,吸附/脱附等温线几乎重合(见图 8),图 3b 和图 4 也证实了这一点.这种类型的孔结构,其在装料时能形成疏松结构,使 H_2 进入和 H_2O 带出时非常流畅,不容易使 W 粉颗粒长大,能制得超细且均匀的 W 粉(见图 4b).



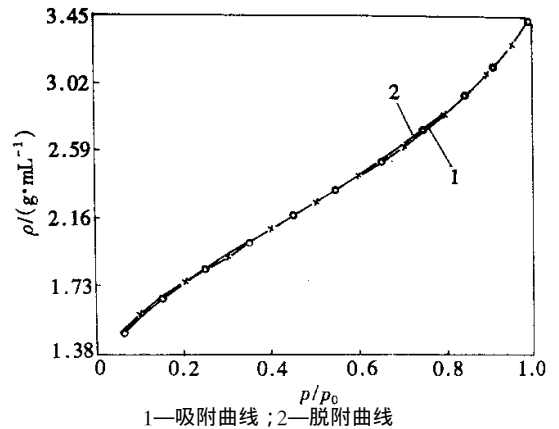
1—吸附曲线;2—脱附曲线

图 8 TVO 的吸附/脱附等温线

3.4.4 蓝钨(TBO)

对于 TBO,其吸附曲线与 HTB 氢钨青铜的类似

(如图 9 所示).其孔模型也是一端封闭的圆筒形孔,这种孔结构容易导致钨颗粒长大(见图 5a).



1—吸附曲线;2—脱附曲线

图 9 TBO 的吸附/脱附等温线

4 结 论

- 本研究所选用的氧化钨原料都能通过一定的还原条件制取超细 W 粉;
- 氧化钨原料结构对氢还原后钨粉的粒度及均匀性有重要影响;
- 相成分单一的氧化钨原料能制得细而较均匀的钨粉;
- 紫钨(TVO)氢还原制得的超细 W 粉,细而均匀,颗粒之间分散好,是一种适于制取超细硬质合金的原料.

参 考 文 献

- 陈绍衣. 钨原料的结构性能对钨粉质量的影响[A]. 黄伯云. 1994 年全国粉末冶金学术会议论文集[C]. 北京:地震出版社, 1994.
- Schubert W D. Production and characterization of hydrogen-reduced submicron tungsten powders(part 1 [J]. Refractory Metals & Hard Mater, 1991, 10(3):133~141.
- Zeiler B. The potential of conventional tungsten carbide powder manufacturing[A]. Knertinger G, Wilhartitz P. Proceedings of the 14th Plansee-Seminar[C]. Reutte:Plansee A G, 1997 A 265~276.
- ZOU Zhi-qiang. Formation of tungsten oxide and its hydrogen reduction[A]. Hubert B, Hygo M O. Proceedings of the 11th Plansee-Seminar[C]. Reutte:Metallwerk Plansee, 1985, 1 337~348.
- ZOU Zhi-qiang. A study on the phase transition of tungsten oxide

with high reduction activity[A]. Bildstein H , Eck R. Proceedings of the 13th Plansee-Seminar[C]. Reutte : Metalkwerk Plansee , 1993 , 3 : 680~687.

[6] WU En-xi. A study on hydrogen reduction granulated tungsten oxides[A]. Hubert B , Hugo M O. Proceedings of the 12th Plansee-Seminar[C]. Reutte : Metallwerk Plansee , 1989 , 1 : 447~456.

[7] Schubert W D , Lassner E. Production and characterization of hydrogen-reduced submicron tungsten powders (part 2) [J]. Refractory Metals and Hard Mats , 1991 , 10(4) : 171~183.

[8] 陶正己. 近十年来钨粉和碳化钨粉的研究和开发[J]. 硬质合金 , 1992 , 9(2) : 66~75.

[9] 严继民. 固体表面与孔的测定与计算[D]. 北京 : 中国科学院化学研究所 , 1977.

Ultrafine tungsten powder produced from different phase tungsten oxides by hydrogen reduction techniques

LIAO Ji-qiao , HUANG Zhi-feng , LÜ Hai-bo , CHEN Shao-yi , ZOU Zhi-qiang

(State Key Laboratory for powder metallurgy , Central South University of Technology , Changsha 410083 , China)

[Abstract] In this article five kinds of tungsten oxide materials of hydrogen-tungsten bronze ($H_{0.33}WO_3$) , ammonium tungsten bronze ($(NH_4)_{0.5}WO_3$) , violet tungsten- γ oxide ($WO_{2.72}$) , tungsten yellow oxide (WO_3) , mixture of tungsten- β oxide and tungsten- γ oxide were selected to study the influence of raw materials on producing ultrafine and homogenous tungsten powder. Researching results show that ultrafine and homogenous tungsten powder can be produced from one phase tungsten oxide ; and because of the special pore structure among $WO_{2.72}$ particles , the homogenous and ultrafine tungsten powder has loose structure which is more suitable for the ultrafine hard metals than the powders from the other TBO materials selected in this paper.

[Key words] tungsten oxides ; hydrogen reduction ; ultrafine tungsten powder