

添加碳对氧化钨氢还原制备纳米钨粉的影响

叶楠, 唐建成, 卓海鸥, 吴桐, 薛滢妤

(南昌大学, 江西 南昌 330031)

摘要: 针对氧化钨氢还原过程中因“挥发-沉积”作用而导致 W 粉晶粒快速长大和异常长大现象, 利用添加碳的方法抑制氧化钨挥发, 制备了平均粒径 56.4 nm 的球形 W 粉, 并研究了添加碳对还原机制的影响。结果表明, W 粉的粒度和纯度与前驱体配碳比有关, 最佳配碳比为 2.6。W 粉粒径随还原时间延长不断增加, 长大趋势与还原温度密切相关。随着还原温度由 680 °C 升高至 760 °C, W 粉晶粒长大速率变慢, 粒径和残余碳含量显著降低, 分散性变好; 继续升高温度, W 粉粒径略有增加。在 710 °C 以上, 还原产生的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, 抑制挥发性水合物 WO₂(OH)₂ 的产生, W 粉的主导长大方式也由挥发-沉积转变为原子扩散机制。

关键词: 纳米钨粉; 还原机制; 晶粒长大; 挥发-沉积

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2403-06

钨具有高密度、高熔点、高硬度、高耐磨性、低热膨胀系数、优异的导电导热性能以及良好的耐腐蚀性能, 在许多领域得到了广泛的应用^[1,2]。为进一步提高金属 W 系合金的物理力学性能, 拓宽其应用领域, 最佳的途径是减小晶粒尺寸^[3-9]。W 粉在还原过程中通常会发生晶粒长大, 解释 W 粉还原长大机制的主要理论有 2 个^[10]: (1) “挥发-沉积”机制: 在氢气气氛下, 钨的氧化物与水蒸气接触时, 会反应形成易挥发水合物 WO₂(OH)₂, 挥发性水合物在气相中与 H₂ 发生均相还原反应, 产物沉积在已形核的 W 粉晶粒上, 从而使 W 粉长大。这一长大机制反应速率快, 是导致 W 粉颗粒快速长大和异常长大的主要原因。(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, 晶格重排, W 晶粒通过扩散机制发生长大。这一过程反应速率缓慢, 产物粒度均匀, 并且还原产物形貌不发生改变。

目前, W 粉的制备方法主要有氧化钨氢还原^[11-13]和氧化钨碳还原^[14,15] 2 种, 这 2 种方法都不能制备出粒度均匀的纳米 W 粉。氧化钨氢还原具有反应温度低和 W 粉纯度高优点, 但还原过程中产生的大量水蒸气会加速氧化钨的挥发, 所以即使采用纳米针状紫钨为原料也得不到 100 nm 以下的 W 粉^[16]; 氧化钨碳还原尽管可以消除水蒸气的影响, 但碳还原所需要的高温会加速 W 粉晶粒的长大, 且存在配碳量难以控制而

导致还原不充分或者有余碳的问题^[17], 也很难得到性能优良的纳米 W 粉。

针对氧化钨氢还原过程中因挥发-沉积作用而导致 W 粉晶粒快速长大和异常长大的现象, 本实验将氢还原与碳还原 2 种制备方法相结合, 在氧化钨前驱体中添加适当比例的碳, 利用碳与水蒸气在一定温度下会生成 CO 和 H₂ 的特性, 消除水蒸气对氧化钨挥发的影响, 得到均匀细小无团聚的纳米 W 粉。分别研究了前驱体配碳比、还原时间和还原温度对 W 粉形貌、粒径和残碳量的影响, 通过分析不同还原温度下的晶粒长大动力学曲线, 对氧化钨的还原机制进行了讨论。

1 实验

以偏钨酸铵(AMT)和水溶性有机碳源为原料, 按照一定的 C、W 摩尔比将原料加入 70 °C 的去离子水中, 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碳辅助氢还原, 反应温度为 650~800 °C, 还原时间 120 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进行检测。

采用 Bruker D8 Focus X 射线粉末衍射仪对样品进行物相检测; 采用 FEI-Quanta 200F 环境扫描电子显微镜对样品进行形貌表征, 利用截线法测量粉末一次

收稿日期: 2015-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(51364036, 51271090, 51471083); 江西省研究生创新专项资金

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

颗粒平均粒径；还原产物中的残余碳含量用元素分析法进行表征。

2 结果与分析

2.1 还原过程中的物相结构变化

图 1 为前驱体粉末的 XRD 图谱。衍射谱线没有明显的衍射峰，而是在 22°~30° 之间出现非晶漫散峰。此漫散峰由 2θ=24.0° 和 2θ=26.4° 2 个峰包叠加而成，分别对应 WO₃ (100)和 C 的特征衍射峰，表明煅烧后前驱体为非晶态的 WO₃+C 均匀复合氧化物粉末。图 2 为前驱体的 SEM 照片。可知前驱体粉末由粒径 10~30 μm 大小不等的空心球体组成，球壳表面致密光滑并存在不规则凹陷。

图 3 为 760 °C 不同还原时间样品的 XRD 图谱。由图可知，还原 10 min 后，在非晶漫散峰的基础上出现了明显的 WO_{2.9} 特征衍射峰；20 min 时漫散峰消失，产物由 WO_{2.72} 和 WO₂ 2 相组成，且两相衍射强度相当；30 min 时 WO_{2.72} 相消失，前驱体还原为单一的 WO₂ 相。还原 40 min 后 WO₂ 的衍射峰强度有所减弱，与此同时出现了微弱的 α-W(110)晶面衍射峰；80 min 产物已基本还原为金属 W，仅残留有少量未还原的 WO₂；120 min 后 WO₂ 相完全消失，产物由单一的金属 W 组

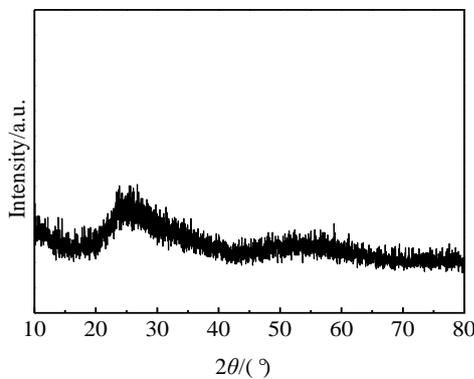


图 1 前驱体粉末的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of precursor powder

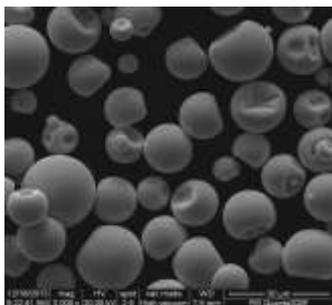


图 2 前驱体粉末的 SEM 像
Fig.2 SEM image of precursor powder

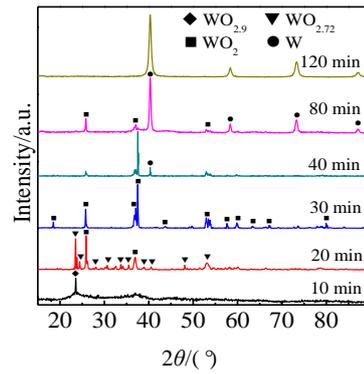


图 3 前驱体 760 °C 还原不同时间产物的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of samples reduced at 760 °C for different time

成。上述结果表明，还原过程遵循分步还原规律^[18]，非晶前驱体依次转变为 WO_{2.9}、WO_{2.72} 和 WO₂ 一系列低价中间氧化物，最终还原为 α-W；反应过程中 WO₃ →WO₂ 的转变过程较快，WO₂→W 则需更长的时间。

2.2 配碳比对 W 粉粒径和残碳量的影响

当还原温度为 760 °C，还原时间为 120 min 时，前驱体配碳比对 W 粉粒径和残碳量的影响如图 4 所示。可以看出，W 粉的平均粒径和残碳含量与前驱体的碳/钨摩尔比密切相关。当配碳比小于 2.6 时，W 粉残碳量均小于 0.05%（质量分数）。碳与水蒸气完全反应，在 W 粉中不会残留，还原出的 W 粉纯度较高。配碳比大于 2.6 时，W 粉中残碳量显著增加。与水蒸气反应过剩的碳既不会与氧化钨发生还原反应，也不会发生碳化发应，只能以游离碳的形式存在于 W 粉中，导致残碳量升高，从而影响 W 粉的纯度。W 粉的平均粒径随着配碳比的增加逐渐减小，并且粒径下降的幅度逐渐减慢，随着配碳比由 2.0 升高到 3.0，W 粉的平均粒径由 107 nm 减小到 48 nm。还原过程中，碳会消

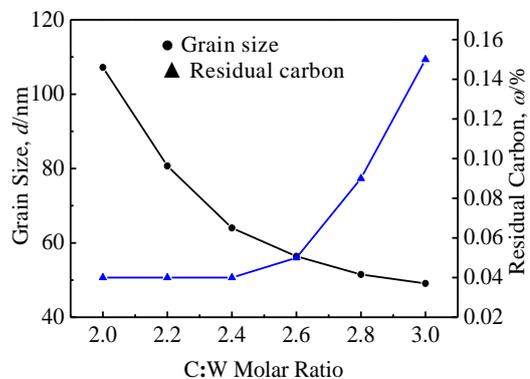


图 4 前驱体配碳比(C:W 摩尔比)对 W 粉粒径和残碳量的影响
Fig.4 Grain size and residual carbon content as a function of C:W molar ratio of precursors

耗还原反应所生成的水蒸气, 配碳比越高, 消耗的水蒸气越多, 对氧化钨挥发的抑制效果越显著, W 粉的粒度越细。当配碳比较低时, 少量的碳难以显著降低水蒸气分压, 对氧化钨挥发的抑制效果会减弱, W 粉粒径比较粗大。综合考虑 W 粉粒径和残碳含量可知, 前驱体的最佳配碳摩尔比为 2.6。

2.3 还原时间和温度对 W 粉性能的影响

图 5 为 760 °C 下不同还原时间样品的 SEM 像。从图 5a 可以看出, 760 °C 还原 40 min 后, 原本光滑致密的前驱体变得粗糙, 表面出现许多细小颗粒, 结合 XRD 结果可知, 表面细小颗粒为初生 W 晶粒。图 5b 中颗粒状的亮灰色区域为 W 晶粒, 暗灰色区域为前驱体中未反应的无定形碳, 说明反应 60 min, 前驱体中已有明显的 W 晶粒生成, 但大部分颗粒形貌模糊并被碳层包裹。还原 80 min 后, 图像中还原 W 颗粒的比例明显增加, 残余碳含量减少; 120 min 后, W 粉晶粒有所长大, 形貌清晰且分散性良好, 基本上已看不到残留的碳。对产物进行粒径和碳含量分析, 结果如图 6 所示。可知, 760 °C 下随着还原时间延长, W 粉晶粒尺寸呈抛物线型逐渐增长, 由最初的 24.7 nm 长大至 56.4 nm, 产物中残余碳含量由还原初始的 10.32% 降低至 0.06%。

图 7 为不同温度下还原 120 min 后 W 粉的 SEM 像。平均粒径和残碳量与还原温度的关系如图 8 所示。可知, 680 °C 时 W 粉残碳量为 12.4%, 与初始配碳量基本一致; W 粉一次颗粒形貌呈不规则多面体, 粒度不均一, 颗粒间界线模糊。这是由于在此温度下, 前

驱体中的碳并未参与反应, 包裹在已形成 W 粉颗粒周围或填充于颗粒间隙, 造成 W 粉颗粒相互联结, 分散性变差。720 °C 产物粒径明显变细, 形貌更加清晰并有球形化趋势, 颗粒间相互联结现象有所改善, 残碳量降低至 4.7%。760 °C 还原 W 粉一次颗粒形貌近似球形、粒度均一, 前驱体中的 C 基本反应完全, 产物残碳率为 0.06%; 原来致密光滑的前驱体球壳还原后变得疏松, 颗粒之间间隙明显, 说明 W 粉具有很好的分散性。800 °C 还原产物形貌与 760 °C 基本一致, 只是 W 粉晶粒尺寸略有增加, 残碳量略微降低, 但变化均不明显。

由图 8 可知, W 粉的平均粒径和残余碳含量随还原温度升高而显著降低。当还原温度高于 720 °C 时, 随着前驱体中的碳参与反应并被消耗消, W 粉晶粒的长大作用被削弱, 引起 W 粉晶粒细化。至 760 °C 前驱体中的 C 已基本反应完全, W 粉晶粒尺寸达到最细, 继续升高还原温度, W 粉晶粒尺寸略有增大。

3 讨论

3.1 不同还原温度的晶粒长大

根据 Hillert 理论, 由扩散控制的晶粒长大, 其晶粒粗化动力学方程可表示为^[19,20]:

$$d_t^n - d_0^n = k_0 t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = kt \quad (1)$$

式中: d_t 为反应时间 t 后的平均晶粒尺寸, d_0 为初始晶粒尺寸, n 为晶粒生长指数; k 为受扩散影响的晶粒长大系数, $k=k_0 \exp[-Q/RT]$, Q 为晶粒长大激活能,

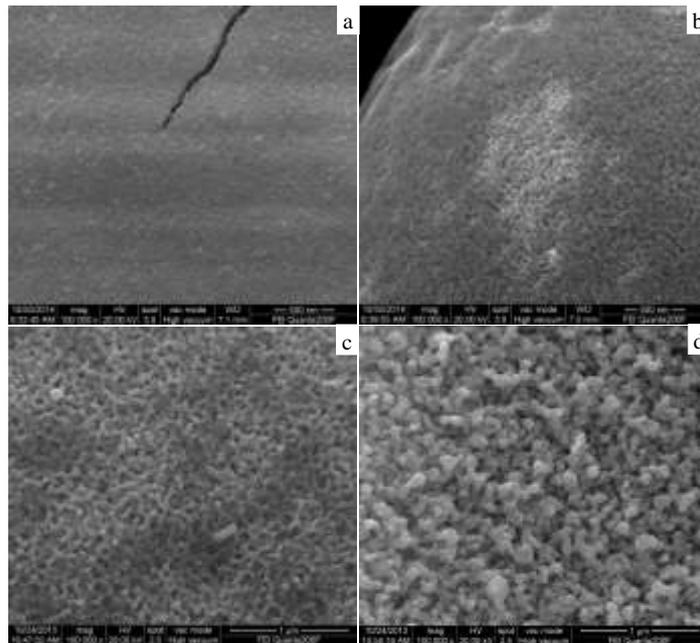


图 5 前驱体在 760 °C 还原不同时间产物的 SEM 像

Fig.5 SEM images of samples reduced at 760 °C for different time: (a) 40 min, (b) 60 min, (c) 80 min, and (d) 120 min

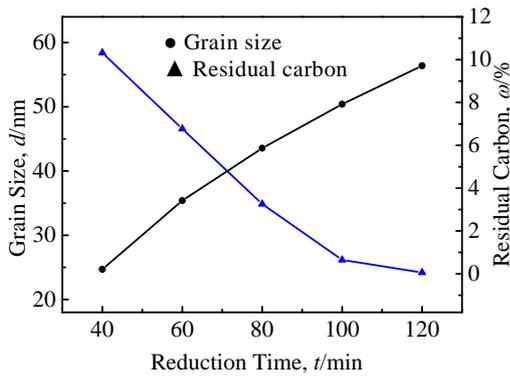


图 6 760 °C 下还原时间与产物品粒尺寸和残碳量的关系
Fig.6 Variation of grain size (d) and residual carbon content with reduction time at 760 °C

R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度。晶粒生长指数 n 在一定程度上反映了晶粒生长过程的内在机理^[19], 不同生长指数对应不同的扩散传质方式, 一般来说 $n=2$, 当体系中存在阻碍扩散的因素时, $n > 2$ 。

图 9 为不同温度下还原 W 粉的晶粒长大曲线。由图 9a 可知, 晶粒尺寸随还原时间的延长不断增加, 但不同还原温度的长大趋势存在显著差异。680 °C 时晶粒长大迅速, 晶粒尺寸 d 与还原时间 t 之间成线性关系, 符合下式:

$$d_t = d_0 + k't \quad (2)$$

与式(1)进行对比, 发现晶粒尺寸 d 的指数项 $n=1$, 显然, 式(2)不满足扩散机制长大方程, 因此推测, 在

680 °C, W 粉晶粒的长大方式以挥发-沉积机制为主。在挥发-沉积长大机制中, 由于挥发水合物 $WO_2(OH)_2$ 在气相中与 H_2 发生均相还原反应, 当 $WO_2(OH)_2$ 分压和还原温度一定时, 还原产物将匀速地沉积在已形核的 W 粉晶粒上, 因此式(2)中 k' 为晶粒长大速率, 计算得 680 °C, W 粉的晶粒长大速率为 1.75 nm/min。

760 °C, W 粉晶粒长大速率缓慢, d 与 t 之间成抛物线关系, 通过线性回归分析发现, d^2 与 t 之间成线性关系, 如图 9b 所示, d 与 t 之间关系符合下式:

$$d_t^2 = d_0^2 + kt \quad (3)$$

式(3)的晶粒生长指数为 2, 符合一般扩散机制的长大方程, 因此 760 °C 的晶粒长大方式是以扩散机制为主, 图中的直线斜率对应晶粒长大系数 k 。800 °C 时还原产物 d^2 与 t 之间仍成线性关系, 但直线斜率变大, 通过计算得到 760 和 800 °C 的晶粒长大系数 k 分别为 32.14 和 39.07 nm^2/min 。从动力学角度而言, 升高还原温度能提高 W 原子的扩散迁移能力, 因此随着还原温度升高, 扩散速率加快, 纳米 W 粉的晶粒长大系数变大。由图 9a 可知, 680 °C 还原 W 粉的晶粒长大速率要明显高于 760 °C 扩散长大速率, 而 720 °C 的 $d-t$ 曲线介于两者之间, 并且已有明显的抛物线趋势, 说明此时晶粒长大是扩散和挥发-沉积 2 种机制共同作用的结果, 且 2 种机制作用相当。

3.2 还原机制分析

在 W 粉的还原过程中, 挥发-沉积和扩散长大 2 种机制是同时存在的, 究竟以那种机制为主, 主要取

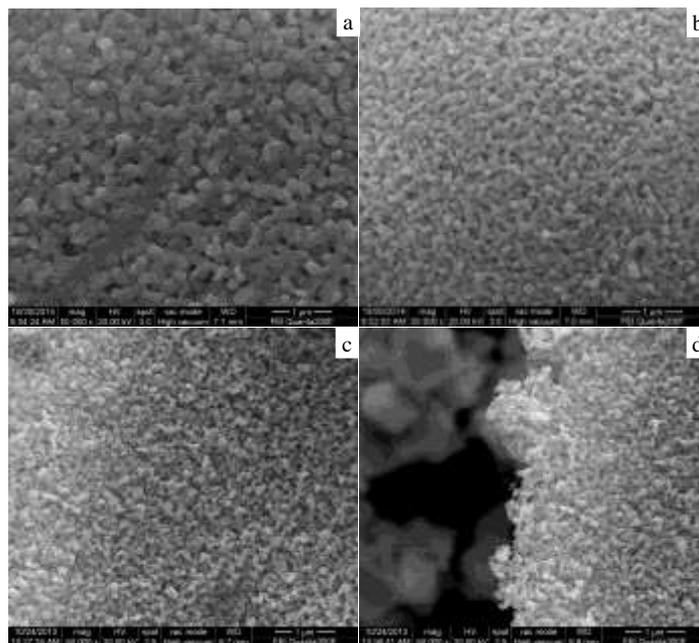


图 7 不同温度下还原 120 min 后 W 粉的 SEM 像

Fig.7 SEM images of samples reduced at different temperatures for 120 min: (a) 680 °C, (b) 720 °C, (c) 760 °C, and (d) 800 °C

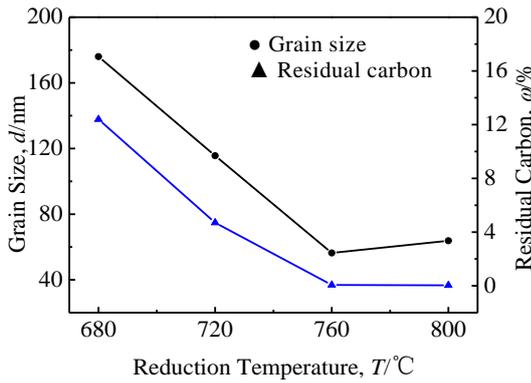


图 8 还原温度与 W 粉晶粒尺寸和残碳量的关系

Fig.8 Variation of grain size and residual carbon content with reduction temperature

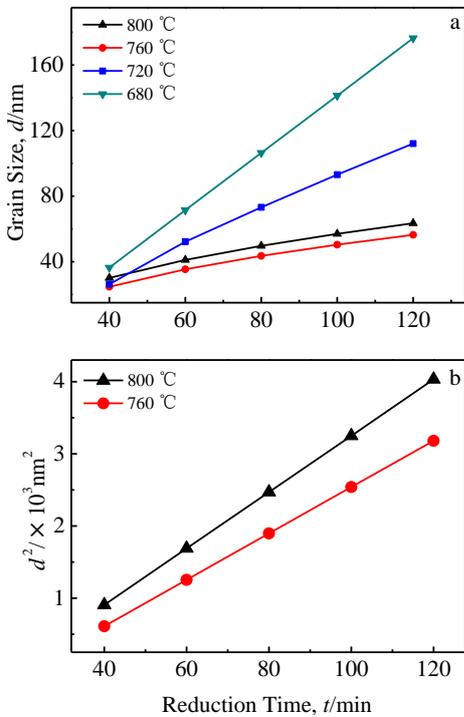
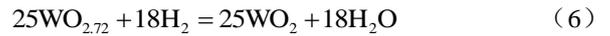
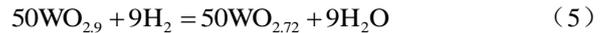
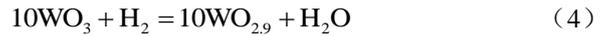


图 9 不同温度下还原 W 粉的晶粒长大曲线

Fig.9 Grain growth curves of samples reduced at different temperatures: (a) $d-t$ plot and (b) d^2-t plot

决于还原气氛中的 H_2O 分压和还原温度。当温度一定时，挥发性水合物 $WO_2(OH)_2$ 的平衡分压主要取决于氢气中水蒸气的分压 ($p[H_2O]/p[H_2]$)， $p[H_2O]/p[H_2]$ 越大，则 $WO_2(OH)_2$ 的平衡分压越大，挥发-沉积作用也就越强，W 粉长大越迅速。要得到纳米 W 粉，关键是要减小氢气中的水蒸气分压，抑制挥发性水合物 $WO_2(OH)_2$ 带来的挥发-沉积长大作用。

前驱体在还原过程中遵循分步还原规律，依次会发生下列反应：



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：



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

热力学计算表明^[21]，反应(8)在 709 °C 以上能够发生。由于喷雾干燥，前驱体达到分子级别的均匀混合，在还原过程中 W 晶粒是均匀形核。从局部化学反应角度来说，在 W 晶核长大的过程中，气-固反应界面会产生高浓度的水蒸气，已经形成的晶核被未反应的含碳前驱体包裹，因此水蒸气向外扩散的过程中必然会通过含碳包裹层。

当还原温度低于 709 °C 时，水蒸气不会与碳发生反应，反应(4)~(7)产生的大量水蒸气向外扩散过程中会与氧化钨反应，形成较高浓度的挥发性水合物 $WO_2(OH)_2$ ，此时 W 粉主要通过挥发-沉积机制长大，因此 680 °C 还原 W 粉晶粒长大的速率快，并含有异常长大颗粒。当还原温度高于 710 °C 时，水蒸气就会与碳反应生成 CO 和 H_2 ，从而显著降低反应体系中 H_2O 的分压，抑制挥发性水合物 $WO_2(OH)_2$ 的生成，削弱挥发-沉积机制的长大作用，而生成的 H_2 反过来又会促进还原反应进行。当反应温度适当时(实验中最佳反应温度为 760 °C)，反应产生的水蒸气会全部与 C 发生反应，此时 W 粉的长大机制也由挥发-沉积为主转变为原子扩散为主。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，因此反应速率要比气相迁移慢很多，W 粉颗粒不会快速长大，更不会发生异常长大。720 °C 虽然达到了碳与水蒸气反应的热力学温度，但反应动力学条件并不理想，水蒸气不能与碳完全反应，体系中仍存在一定浓度的 $WO_2(OH)_2$ ，因此其晶粒长大曲线介于扩散长大和挥发-沉积长大之间。

4 结 论

1) 还原 W 粉平均粒径随着前驱体 C:W 摩尔比的增加逐渐减小，最佳配碳比为 2.6，当配碳比大于 2.6 时，W 粉中残碳量显著增加。其晶粒尺寸随还原时间延长逐渐增大。

2) W 粉晶粒长大趋势与还原温度密切相关，随着还原温度由 680 °C 升高至 760 °C，W 粉晶粒长大速率变慢，晶粒尺寸和残余碳含量显著降低，分散性变好；至 760 °C 时，W 粉晶粒尺寸达到最细，继续升高还原温度，W 粉粒径略有增加。

3) 680 °C 时 W 粉晶粒长大迅速, 长大方式以挥发-沉积机制为主, 当反应温度在 710 °C 以上时, 还原过程中产生的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, 抑制挥发性水合物 WO₂(OH)₂ 的产生, W 粉的主导长大方式也由挥发-沉积转变为原子扩散机制。

参考文献 References

- [1] Briant C L. *Adv Mater Process*[J], 1998, 154(5): 29
- [2] 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
- [3] Richter V, Ruthendorf M V. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 1999, 17(1-3): 141
- [4] 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
- [5] Haubold T, Gertsman V. *Nanostruct Mater*[J], 1992, 1(4): 303
- [6] Hogwood M C, Bentley A R. *Proceedings of the 1994 International Conference on Tungsten Refractory Metals*[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1995: 37
- [7] Kim J C, Ryu S S, Lee H *et al. Int J Powder Metall*[J], 1999, 35(4): 47
- [8] Fang Z Z, Wang X, Ryu T *et al. Int J Refract Met Hard Mater* [J], 2009, 27(2): 288
- [9] Jia K, Fischer T E, Gallois B. *Nanostruct Mater*[J], 1998, 10(5): 875
- [10] 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
- [11] Schubert W D, Lassner E. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 1991, 10(3): 133
- [12] Schubert W D, Lassner E. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 1991, 10(4): 171
- [13] Wu X W, Luo J S, Lu B Z *et al. Trans Nonferr Metal Soc*[J], 2009, 19(S3): 785
- [14] Ma J, Zhu S G. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2010, 28(5): 623
- [15] Venables D S, Brown M E. *Thermochim Acta*[J], 1997, 291(1-2): 131
- [16] Wu C H. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2011, 29(6): 686
- [17] Swift G A, Koc R. *J Mater Sci*[J], 2001, 36(4): 803
- [18] Chen Shaoyi(陈绍衣), Qian Chongliang(钱崇梁). *Journal of Central South University of Technology*(中南工业大学学报)[J], 1995, 26(5): 605
- [19] Liu F, Yang G C, Wang H F *et al. Thermochim Acta*[J], 2006, 443(2): 212
- [20] Rane G K, Welzel U, Mittemeijer E J. *Acta Mater*[J], 2012, 60(20): 7011
- [21] 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

Effect of Carbon Addition on Tungsten Nanopowders Prepared by Hydrogen Reduction of Tungsten Oxide

Ye Nan, Tang Jiancheng, Zhuo Haiou, Wu Tong, Xue Yingyu
(Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Spherical tungsten powders with the average grain size of 56.4 nm were prepared by hydrogen reduction assisted by carbon, because the volatilization of tungsten oxide, which is the fundamental reason of the rapid and abnormal grain growth of tungsten powder during hydrogen reduction, was inhibited by carbon addition. The effect of carbon on the reduction mechanism of tungsten oxide was investigated. Results show that the C:W molar ratio of precursors has a great influence on the grain size and residual carbon content of tungsten powders, and the optimum molar ratio is 2.6. The grain size increases with the prolongation of reduction time, and the grain growth rate is closely related to the reduction temperature. With the reduction temperature increasing from 680 °C to 760 °C, the growth rate of W powder decreases, the grain size and residual carbon of tungsten powders decreases and the dispersion is improved, and then the grain size increases slightly when the reduction temperature increase to 800 °C. The reaction between carbon and H₂O steam occurs when the reduction temperature exceeds 710 °C, which can reduce the partial pressure of H₂O steam. Therefore, the volatilization of tungsten oxides is inhibited, and the dominant growth mechanism of tungsten powders transforms from volatilization-sedimentation to atomic diffusion.

Key words: tungsten nanopowders; reduction mechanism; grain growth; volatilization-sedimentation

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