

文章编号: 1004-0609(2004)09-1551-06

镧和钇对氢气还原(W, Ni, Fe)复合氧化物粉末的影响^①

马运柱, 黄伯云, 范景莲, 熊翔, 汪登龙

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以喷雾干燥法制备的(W, Ni, Fe)复合氧化物粉末为原料, 在 700 °C、保温 90 min 的条件下进行还原, 研究了镧和钇对氢气还原(W, Ni, Fe)复合氧化物粉末的影响。采用 XRD、高倍 TEM 和 SEM 分别对还原后的复合粉末进行了物相分析、晶粒尺寸计算和形貌观察, 并对还原后复合粉末的 F_{ss} 粒度、比表面进行了测定与分析。研究表明: 不加稀土元素时, 还原粉末由钨和 γ -(Ni, Fe) 两相组成, 添加一定量的镧或钇后, 还原粉末中分别出现了新相 $\text{La}(\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_3$ 或 $\text{Y}(\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_3$; 未添加稀土元素时, 颗粒为球形, 添加一定量的稀土元素时, 颗粒变为近球形或多面体, 并随着稀土元素含量的增加, 稀土元素对颗粒形貌的影响增大; 当 90W-7Ni-3Fe 复合粉末中的稀土元素含量为 0.8% 时, 随着稀土元素含量的增加, 粉末 d_{BET} 粒度、 F_{ss} 粒度和晶粒尺寸均显著降低, 且粉末的分散性也明显提高; 当添加相同含量的稀土元素时, 对粉末性能影响程度的大小顺序是钇 > La > Y(混合稀土) > 镧。

关键词: W-Ni-Fe 复合氧化物粉末; 氢气还原; 镧; 钇

中图分类号: TF 125.2; TG 146.4

文献标识码: A

Effect of La and Y on H_2 reduction of (W, Ni, Fe) composite oxide powder

MA Yunzhu, HUANG Baiyun, FAN Jinglian, XIONG Xiang, WANG Denglong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The (W, Ni, Fe) composite oxide powder synthesized by spray drying was used as raw materials and reduced at 700 °C for 90 min in H_2 atmosphere. The effect of La and Y on H_2 reduction of (W, Ni, Fe) composite oxide powder was studied. Phase composition analysis, crystal size calculation and particle morphology of the reduced powder were measured by X-ray diffraction, TEM and SEM, respectively. The F_{ss} particle size and special surface area of the reduced powder were also measured. The results show that the phase composition of the composite powder reduced are W and γ -(Ni, Fe) without the rare earth elements, but new phase of $\text{La}(\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_3$ or $\text{Y}(\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_3$ appears in the reduced composite powder with adding La or Y. The particle morphology is spherical without the rare earth elements, but the particle morphology is nearly spherical or polyhedron with adding La or Y, and the effect of rare earth element on particle morphology increases with the increase of rare earth element content. When the rare earth element content is between 0-0.8%, the d_{BET} , F_{ss} and crystal size of the reduced powder decrease greatly with the increase of the rare earth element content, and the dispersity of the composite powder enhances distinctly. When the same content of rare earth elements is added, the order of effect degree on powder properties is that Y > La > Y (mixed rare earth) > La.

Key words: W-Ni-Fe composite oxide powder; hydrogen reduction; La; Y

① 基金项目: 国家高新技术研究发展计划(2002AA305503)

收稿日期: 2004-02-26; 修订日期: 2004-05-08

作者简介: 马运柱(1975-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 马运柱, 电话: 0731-8830363; E-mail: yunzhu@163.com

难熔金属及其复合材料由于具有独特物理机械性能(如高强度、高硬度、延性好、韧性好、热膨胀系数小、导热导电性好、抗腐蚀和抗氧化性强、机加工和可焊性好等),历来被视为高新材料的重点发展方向之一,在国民经济中占有重要地位,也是材料科学界最活跃的研究领域之一^[1]。

在通常的烧结温度和时间下,高熔点的钨基合金,通过扩散产生的物质迁移是很缓慢的,这就大大降低了钨合金的烧结密度,影响了钨合金的综合性能。粉末粒度的大小对钨基合金的烧结性能极为重要,随着粉末粒度的减小,烧结致密度及其它性能有相当程度的提高^[2],因此,粉末的纳米化是解决此问题最有效的途径。纳米级粉末与普通的粉末相比,具有粒度和晶粒细小、扩散距离短、粉末比表面能高、扩散速率高等性能^[3],因而纳米粉末的烧结活性比较高。以纳米粉末为原料,可在较低的温度下达到较高的致密度,而烧结温度的下降可以降低生产成本、简化工艺、减少烧结体的污染和成分变化,在冷却过程中,可以减少内应力和裂纹^[4]。从 20 世纪 80 年代起就有人研究超细钨粉的还原过程及其控制^[5-18],但还是局限于单一粉末的制备。关于纳米级(W, Ni, Fe)复合氧化物粉末还原过程的控制及添加稀土元素镧和钇对还原过程及还原后复合粉末特性影响的研究尚未见文献报导。本文作者以喷雾干燥法所制备的(W, Ni, Fe)复合氧化物粉末为原料,研究了添加镧和钇对(W, Ni, Fe)复合氧化物粉末还原特性的影响。

1 实验

在 700 °C、保温 90 min 条件下对喷雾干燥法所制备的(W, Ni, Fe)复合氧化物粉末进行氢气还原,还原后的复合粉末先进行研磨,超声分散 30 min 后就可得到纳米级 W-Ni-Fe 复合粉末。为了改善粉末的特性,着重研究了添加镧和钇复合氧化物粉末的还原。含镧和钇的复合氧化物粉末(以稀土元素占 W-Ni-Fe 复合粉末的质量分数为准)以稀土元素易溶解的硝酸盐形式加入喷雾干燥前的前驱体母液中,搅拌均匀后送入喷雾干燥器进行喷雾干燥,制得含镧和钇的(W, Ni, Fe)复合氧化物粉末,其中混合稀土 La-Y 的质量配比为 1,稀土元素和混合稀土的含量分别为 0.2%, 0.4%, 0.6% 和 0.8%。

采用低温氮气吸附法在 BET 氮气吸附装置上测量了复合粉末的比表面积,据公式 $d_{\text{BET}} =$

$6/(S \cdot \rho)$ 计算出 BET 粒度(d_{BET}),式中 ρ 为理论密度, S 为氮气吸附法测量的粉末比表面积。

用日产 JSM-5600LV 型扫描电镜观察粉末形貌特征,用日本 JEOL 公司生产的 JEM-200CX 型透射电镜观察粉末的高倍投射形貌特征。用日本 Rigaku D/max2550VB⁺ 18Kw 转靶 X 射线衍射仪对粉末进行分析,以确定粉末的晶粒度大小、相结构及其组成。采用费氏仪测量出压力降的大小,根据相关公式算出粉末的费氏粒度(F_{SSS})。

2 结果与分析

2.1 稀土元素对 W-Ni-Fe 复合粉末物相的影响

图 1(a) 所示为未添加稀土元素的 W-Ni-Fe 复合粉末的 X-射线衍射谱。从图中可以看出,粉末由钨和 γ -(Ni, Fe) 两相组成,复合氧化物粉末已还原完全。图 1(b) 所示为添加 0.8% 镧的 W-Ni-Fe 复合粉末的 X-射线衍射谱。从图中可以看出,粉末中不仅有钨和 γ -(Ni, Fe) 两相,还出现了新相 $\text{La}(\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_3$ 。图 1(c) 所示为添加 0.8% 钇的 W-Ni-Fe 复合粉末的 X-射线衍射谱。从图中可以看出,粉末中不仅有钨和 γ -(Ni, Fe) 两相,还出现了 $\text{Y}(\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_3$ 相。图 1(d) 所示为添加 0.8% 混合稀土 La-Y 的 W-Ni-Fe 复合粉末的 X-射线衍射谱,粉末由钨、 γ -(Ni, Fe)、 $\text{La}(\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_3$ 和 $\text{Y}(\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_3$ 四相组成。

2.2 稀土元素对 W-Ni-Fe 复合粉末形貌的影响

图 2 所示为还原粉末的 TEM 形貌。由图可以看出,添加稀土元素后的还原粉末明显比未添加稀土元素的还原粉末分散均匀、团聚少,即使加入了少量的稀土,对颗粒长大的抑制作用和分散作用都比较明显。但随着稀土元素含量的增加,颗粒尺寸明显减小,颗粒分散性也显著提高。添加相同含量的稀土元素,对还原粉末粒度的影响程度大小顺序为钇 > 混合稀土 La-Y > 镧。图 3 所示为还原粉末的 SEM 形貌。由图可看出,由于稀土元素的加入改变了其中某些晶面的能量状态,使晶粒沿着某些方向生长的更快,而另一些方向的生长受到抑制,且随稀土元素含量的增加,这种择优生长的趋势更显著。因此,添加稀土元素后颗粒的形状有所变化,颗粒形貌由不加稀土元素时的球形变为添加稀土元素时的近球形及规则多面体,且随着稀土元素含量的增加,颗粒形状的变化也增大^[15-17]。通过比较图

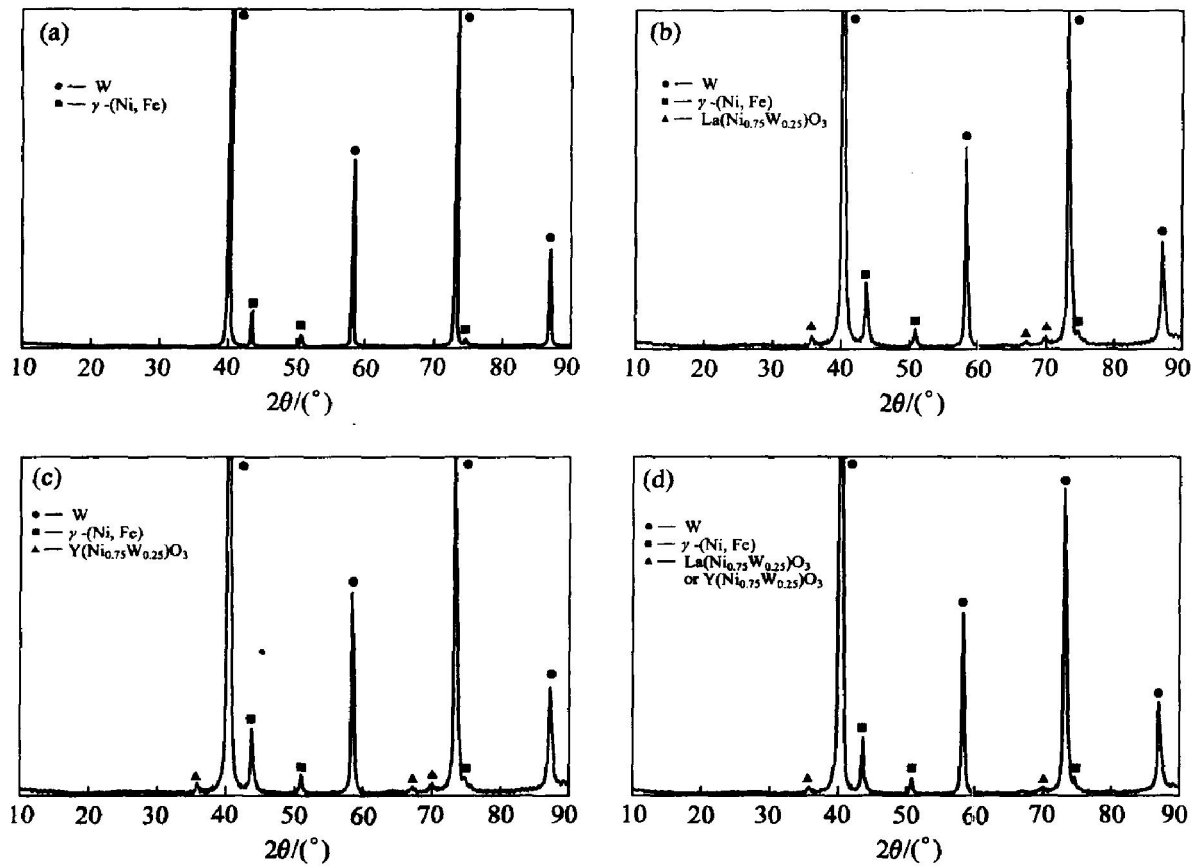


图 1 W-Ni-Fe 复合粉末的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction images of W-Ni-Fe composite powder

(a) —Without adding rare earth elements; (b) —Adding 0.8% La;
(c) —Adding 0.8% Y; (d) —Adding 0.8% La+Y

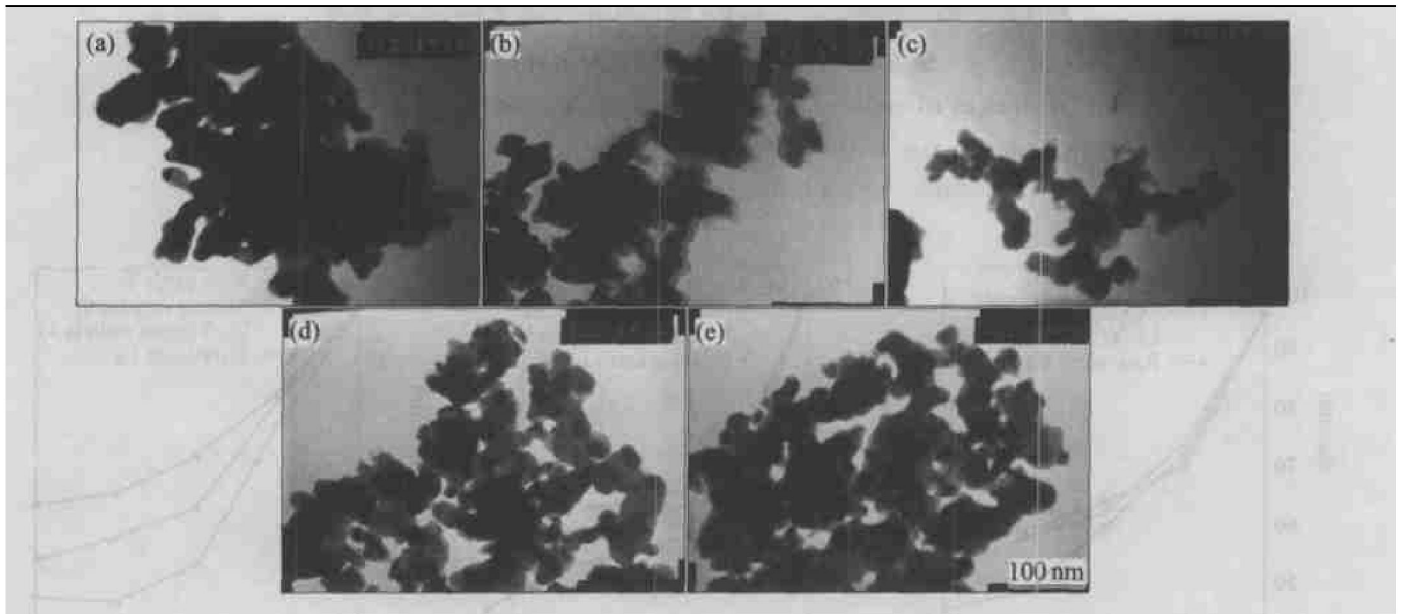


图 2 添加不同稀土元素还原粉末的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of reduced powder with adding different rare earth elements

(a) —Without adding rare earth elements; (b) —Adding 0.4% Y; (c) —Adding 0.8% Y;
(d) —Adding 0.8% La+Y; (e) —Adding 0.8% La

3(c)、(d)和(e)可看出,添加相同含量(质量分数)的稀土元素时,由于稀土元素的原子量存在较大的

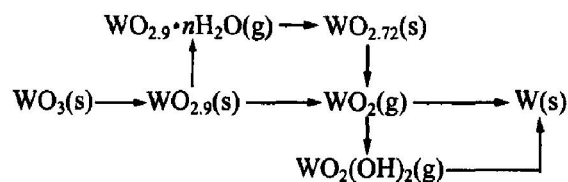
差别,原子量大小顺序是钕<La+Y<钨,使得钕的原子数多于钨的原子数,在还原时择优趋势就更显

著, 而混合稀土 La-Y 则居中。因此添加相同含量的稀土元素对颗粒形状的影响程度大小的顺序为钇 > 混合稀土 La-Y > 镧。

2.3 稀土元素对 W-Ni-Fe 复合粉末特性的影响

图4所示为粉末的 d_{BET} 、 F_{SSS} 及晶粒尺寸随稀土含量变化的曲线图。从图4(c)中可以看出, 还原粉末的晶粒尺寸随着稀土元素含量的增加呈下降趋势, 高稀土含量比低稀土含量对晶粒尺寸的抑制效果更明显。从图4(a)和(b)可以看出, 添加稀土元素的 d_{BET} 和 F_{SSS} 粒度远远小于未添加稀土元素的粉末的 d_{BET} 和 F_{SSS} 粒度, 即使加入0.2% S的稀土元素,

粉末的 d_{BET} 和 F_{SSS} 也呈明显的下降趋势。随着还原过程的进行, 还原过程中生成的水蒸气增多。当氢气流量不够大时, 钨的氧化物将会与水蒸气化合成易挥发的水合物 $\text{WO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (一般为 $\text{WO}_2 \cdot (\text{OH})_2$), 随后通过气相迁移, 沉积在低价氧化钨或金属钨粉表面上, 导致颗粒长大, 其过程如图所示^[18]:



添加稀土后, 稀土以钨酸盐 $\text{La}(\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_3$

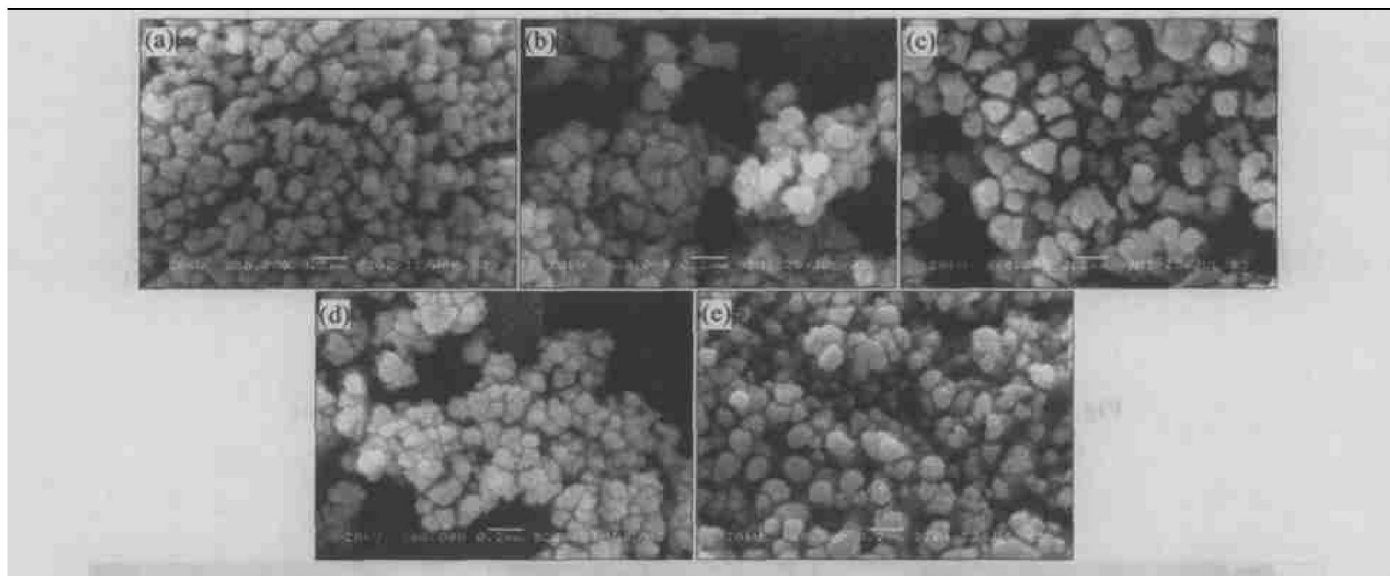


图3 添加不同稀土元素还原粉末的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of reduced powder with adding different rare earth elements

(a) —Without adding rare earth elements; (b) —Adding 0.4% Y; (c) —Adding 0.8% Y;
(d) —Adding 0.8% La-Y; (e) —Adding 0.8% La

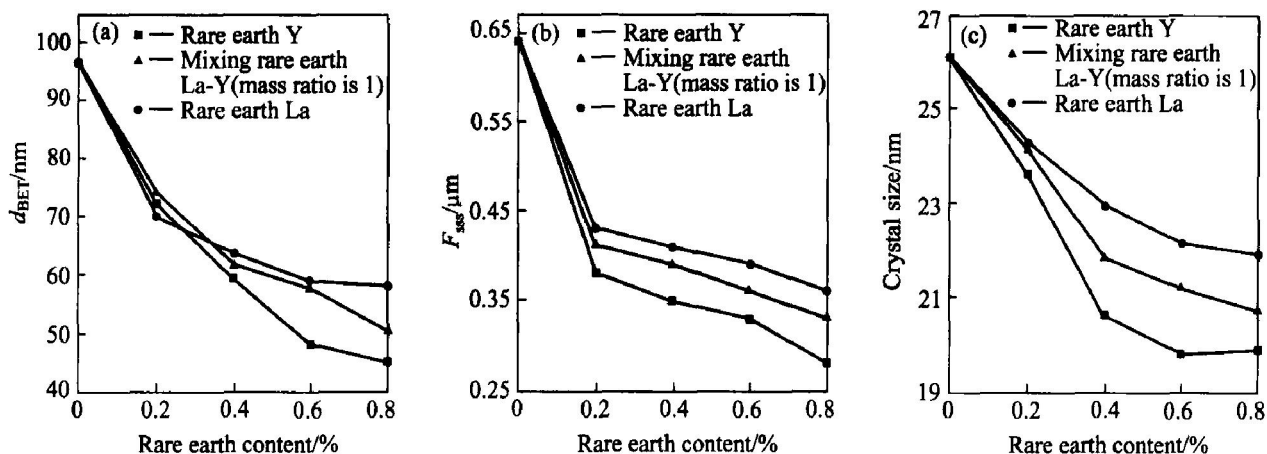


图4 还原粉末性能随稀土元素含量变化曲线

Fig. 4 Properties curves of reduced powder for different contents of rare earth elements

(a) — d_{BET} ; (b) — F_{SSS} ; (c) —Crystal size

或 $Y(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ 的形式附着在钨颗粒表面, 阻止了还原过程中钨的氧化物与水蒸气化合成易挥发水合物 $WO_2(OH)_2$ 的生成速度, 减少了其气相迁移, 有效地阻止了颗粒的长大。当稀土元素含量为 0.4%~0.8% 时, 随稀土含量的增加, 粉末的 d_{BET} 、 F_{SSS} 和晶粒尺寸变化趋于平缓。但在还原过程中, 氢气流量的过大会导致粉末的大量损失, 造成实收率下降。

从图 4 还可以看出, 当添加相同含量的稀土元素时, 对还原粉末 d_{BET} 、 F_{SSS} 和晶粒尺寸影响程度大小顺序为钕 > 混合稀土 $La-Y$ > 镧。由于在相同质量分数条件下, 钕的原子数多于镧的原子数, 因而钕在粉末颗粒表面上生成的 $Y(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ 比镧在颗粒表面所生成的 $La(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ 多, 导致附着在颗粒表面上的固熔体 $Y(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ 比 $La(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ 多, 从而更加有效地抑制了还原过程中钨的氧化物与水蒸气化合成易挥发水合物 $WO_2(OH)_2$, 减少了其气相迁移的速度, 有效地阻止了颗粒的长大, 大大提高了颗粒的分散性。混合稀土 $La-Y$ 的作用介于钕和镧之间。

3 结论

1) 当添加 0.8% 的钕时, 可制得 $d_{BET} = 45.2 \text{ nm}$ 、 $F_{SSS} = 0.28 \text{ μm}$ 、晶粒尺寸小于 20 nm 的纳米级 W-Ni-Fe 复合氧化物粉末。

2) 添加一定量的镧或钕后, 粉末中分别出现了新相 $La(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ 或 $Y(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$; 颗粒形状由不添加稀土时的球形变为添加稀土时的近球形或规则多面体, 并且随着稀土元素含量的增加, 颗粒形状的变化加大。

3) 当添加相同含量的稀土元素时, 对粉末特性影响程度从大到小的顺序为钕、混合稀土 $La-Y$ 、镧。

REFERENCES

- [1] 葛启录, 肖振声, 韩欢庆. 高性能难熔材料在尖端领域的应用与发展趋势[J]. 粉末冶金工业, 2000, 10(1): 7-9.
GE Qi-lu, XIAO Zhen-sheng, HAN Huan-qing. Application and developing tendency of advanced refractory materials in high technology fields [J]. Powder Metallurgy Industry, 2000, 10(1): 7-9.
- [2] Cheney R F. 金属手册[M]. 韩凤麟. 北京: 机械工业出版社, 1994. 532-535.
- [3] 张立德. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1994. 160-161.
ZHANG Li-de. Nanocrystalline Material Science [M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994. 160-161.
- [4] 陈献峰, 张 晖, 丁秉钧. 纳米晶 W 粉的制备及烧结性能[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(5): 294-297.
CHEN Xian-feng, ZHANG Hui, DING Bing-jun. Preparation of nanocrystalline tungsten powder and study of its sinterability [J]. Rare metal materials and engineering, 1998, 27(5): 294-297.
- [5] Rgu H J, Hong S H, Back W H. Mechanical alloying process of 93W-5.6Ni-1.4Fe tungsten heavy alloy [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 6(3): 292-295.
- [6] Manusson M H, Deppert K. Single crystalline of tungsten nanoparticles produce by thermal decomposition of tungsten hexacarbonyl [J]. J Mater Res, 2000, 15(7): 1564-1567.
- [7] TAO Zheng-ji. Production of submicron tungsten powder by hydrogen reduction of tungsten trioxide [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Metals, 1986, 5(2): 108-111.
- [8] 徐晓娟, 张丽英, 郭志猛, 等. 纳米级 WO_3 粉的还原动力学特征[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(3): 147-149.
XU Xiao-juan, ZHANG Li-ying, GUO Zhi-meng, et al. Reduction kinetics characteristic of nanometer tungsten trioxide powders [J]. Powder Metallurgy Technology, 2002, 20(3): 147-149.
- [9] ZOU Zhi-qiang, QIAN Chong-liang, WU En-xi, et al. H_2 reduction dynamics of different forms of tungsten oxide [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1988, 7(1): 57-60.
- [10] Schubert W D. Kinetics of the hydrogen reduction of tungsten oxides [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1990, 9(4): 178-181.
- [11] TAO Zheng-ji. Investigation of hydrogen reduction process for blue tungstic oxide [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1989, 8(3): 179-182.
- [12] Lackner A. Hydrogen reduction of blue tungsten oxide [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1996, 14(5-6): 383-385.
- [13] LI Shu-jie, LAI Hui-yi. Control of phases of tungsten blue oxide and their effects on the particle size of tungsten powder [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1987, 6(1): 35-39.

- [14] McCandlish L E, Kear B H, Bhatia S J. Spray conversion process for the process for the production of nanophase composite powder[P]. World Pat, WO91/07244, 1991.
- [15] 杨 扬, 周美玲, 李汉广. 稀土镧、钇对蓝色氧化钨氢还原的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1994, 23(5): 52 - 55.
YANG Yang, ZHOU Mei ling, LI Han guang. Effect of La and Y on hydrogenolysis of blue W oxide[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1994, 23(5): 52 - 55.
- [16] 杨 扬, 周美玲, 李汉广. 稀土元素 La, Y 对钨材显微组织和性能的影响[J]. 中南工业大学学报, 1993, 24(1): 69 - 72.
YANG Yang, ZHOU Mei ling, LI Han guang. Effects of rare earth elements La and Y on microstructure and properties of tungsten material[J]. Journal of Central South University of Technology, 1993, 24(1): 69 - 72.
- [17] 张久兴, 刘心宇, 左铁镛, 等. 稀土元素 La 对掺杂钨粉形貌及其坯条性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1991, 20(6): 28 - 31.
ZHANG Jiu xing, LIU Xin yu, ZUO Tie yong, et al. The effect of rare earth element La on the doped tungsten powder morphology and the properties of the bars[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1991, 20(6): 28 - 31.
- [18] 王祖南. 钨现代还原理论综述[J]. 硬质合金, 1991, 8(1): 14 - 18.
WANG Zu nan. Summarizing of modern times reduction theory of tungsten[J]. Cemented Carbide, 1991, 8(1): 14 - 18.

(编辑 李艳红)