

[文章编号] 1004- 0609(2002)03- 0448- 06

超细钨粉的粒度表征^①

廖寄乔, 黄伯云, 王 华

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

[摘 要] 对供给态和研磨态超细钨粉的颗粒粒度进行了表征。将供给态粉和研磨态粉由激光衍射法、FSSS 法和 BET 法测量出颗粒粒度。结果表明: 利用激光衍射法和 FSSS 法所测量出来的供给态粉和研磨态粉的粒度结果是错误的, 这是因为测量系统的缺陷和测量原理的不合适导致的。可以使用吸附等温线来获得表面粗糙度的分数维维数 D 和微孔的表面积 S_t , 且用 D 和 S_t 来修正 d_{BET} 的计算公式。使用修正公式得到的 4 种粉末的平均粒度值与扫描电镜的观测值相一致。

[关键词] 超细钨粉; 颗粒粒度表征; 粒度计算公式

[中图分类号] TG 146. 4

[文献标识码] A

超细钨粉对生产具有优良性能的硬质合金有着重要的意义, 近几十年来众多研究工作者都把精力集中在超细钨粉的制备和粒度表征上^[1~4]。

近年来的研究工作描述了超细钨粉的形成机理。Zeiler^[3]指出各种超细碳化钨粉颗粒是从钨粉颗粒获得的, 而碳化钨粉颗粒都是通过传统制造工艺得来的, 而不是通过研磨和筛分得到的。

上述文献也描述了超细钨粉的颗粒特征。Schubert 指出 BET 表面积的测量可以给出有关超细钨粉的一些信息; Zeiler^[3]指出 BET 法对颗粒粗糙度和海绵状结构非常敏感, 不同方法所测出的结果可能是完全不同的; Bock^[5]指出使用传统的测量方法, 如 FSSS 法、沉降法和激光衍射法, 所测出来的钨粉颗粒粒度及粒度分布, 相对真实结果而言是一个偏高的结果, 其原因是颗粒的高度团聚和分散不充分。本研究将探讨超细钨粉的颗粒粒度表征。

1 实验

1.1 超细钨粉的制备

经干氢还原条件还原衍射纯 WO_3 得到超细钨粉。还原在多管推舟炉中进行, 逆氢推舟, 使温度和湿度保持在不产生 $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 的低值下制备出超细钨粉^[6]。

1.2 超细钨粉的研磨

采用 ASTM 标准 B430(95)^[7], 将钨粉放在一

个容量 250 mL, 高 140 mm, 直径 60 mm 的广口平底离心瓶中, 以 145 r/min 的转速分别研磨 1, 2 和 4 h。

1.3 物理性能的测量

1.3.1 颗粒平均粒度的测量

供给态和研磨态钨粉的平均粒度由 FSSS 粒度仪测量^[8], 钨粉的颗粒粒度分布和平均粒度由激光衍射仪测量^[9]。

1.3.2 气相吸附等温线的测量

使用美国 Quantachrome 公司生产的 Autosorb-1 仪在 77.35 K 时测量出粉末的吸附等温线。称约 5 g 的样品放在一个试样管中, 在 250 °C 加热并抽真空约 10 h, 然后充上氦气(试样管在试验前会短暂停留在空气中)。静态物理吸附实验的目的是使用 Autosorb-1 测量仪测出样品在液氮温度下吸附或脱附氮气的量。吸附或脱附的量是相对压力 p/p_0 的函数, 本实验中 $p/p_0 = 0.025 \sim 0.999$ 。

1.3.3 BET 比表面积的测量及由其换算出的粉末粒度

BET 法是通过吸附等温线来测量比表面积 S_{BET} ^[10, 11], 再通过公式 $6/(S_{\text{BET}} \cdot \rho)$ 换算出颗粒的粒度大小(ρ 为材料密度)。

1.3.4 FHH 模型的应用

为表征真实表面的粗糙度指数, 一般使用 FHH 模型分析分数维维数 D ^[12, 13]。在 BET 模型中, 假设样品各个点的吸附能都是一致的并且不取

① [收稿日期] 2001- 10- 17; [修订日期] 2001- 12- 07

[作者简介] 廖寄乔(1970-), 男, 副研究员, 博士研究生。

决于它的覆盖度。另一种情况,则考虑到吸附点不均匀性,这就是 Polanyi 吸附势能理论^[14, 15]。FHH 吸附等温线应用了 Polanyi 吸附势能理论,它可以表示为 $\lg V = \text{常量} + S \cdot \lg E$ 。式中, V 是被吸附量, E 是吸附势能,而 E 又可表示为 $E = RT \cdot \lg(1/X)$, 式中 R 是气体常数, T 是绝对温度, X 是相对压力 p/p_0 , 对于光滑表面, S 被假定为 $-1/3$ ^[16]; 而对于粗糙表面, S 是分数维维数 D 的函数,如果范德华吸引力在吸附剂和吸附质之间最为显著的话,那 S 就相当于 $(D-3)/3$ ^[17]。对于一个覆盖度较高的表面,它的吸附剂吸附质界面被气液表面张力所控制,则 S 等于 $(D-3)$ ^[18, 19]。根据 FHH 模型,在 $\lg V$ 对 $\lg E$ 作的曲线上, S 则等于这曲线的斜率。在本研究中, $(D-3)$ 的值被用来评估分数维维数 D 。

2 结果与讨论

2.1 供给态和研磨态钨粉的平均粒度

4 种钨粉的平均粒度如表 1 所示,其结果是由英国 Malvern 公司的 Microplus Mastersizer 粒度测量仪所测出。

从表 1 可以看出,由激光衍射法测量出的供给态粉末与研磨态粉末的结果相差很大,供给态粒度要远大于研磨态粉末。由图 1(a) 和(b) 可以看出,供给态钨粉是原材料的伪同晶颗粒,形成了相当稳定和粗大的颗粒。在分别研磨 1, 2 和 4 h 之后,研磨态钨粉的平均粒度随研磨时间的增加而变细,但又形成了新的团粒,如图 2(a), (c), (e) 所示。

利用激光衍射法可以测得一个合理的粒度分布图,如图 3 所示。在采用大功率超声分散和合适的

表 1 供给态和研磨态超细钨粉颗粒的平均粒径

Table 1 Measured mean particle sizes of as-supplied and lab-milled tungsten powders

Sample	Status	Mean size/ μm	
		Laser diffraction method	FSSS
W	As supplied	16.59	0.54
W ₁	Lab-milled 1 h	0.85	0.37
W ₂	Lab-milled 2 h	0.39	0.38
W ₄	Lab-milled 4 h	0.30	0.45

分散介质条件下,样品虽然可被分散,但由于在细颗粒中存在非常强的晶粒间和颗粒间结合力,大的团粒仍不可能被分散成如图 2(b), (d), (f) 所示那么细的颗粒,所以利用激光衍射法所测出的结果(平均粒度和粒度分布)与真实值存在很大差异。

表 1 所示的 4 种粉末的 FSSS 平均粒度值,比 SEM 照片(图 1 和 2) 的值要大得多。随着研磨时间的增加, FSSS 值也随之增加,这是一个很不正常的现象。气体透过法对测量大于 10 μm 的粗大颗粒粒度是比较准确的,当用 FSSS 法测超细粉末的平均粒度,特别是测量平均粒度小于 0.2 μm 的粉末时,就应当考虑分子流效应^[20, 21], 在这种情况下, FSSS 方法不再适用。

2.2 超细钨粉平均粒度的计算

很多文献研究了如何获得气体吸附等温线的方法^[10, 22, 23]。在本研究中,利用 Autosorb-1 静态体积吸附分析仪获得 4 种样品的吸附等温线,如图 4 所示。4 种样品的比表面积由 BET 法获得^[10, 11], S_{BET} 和 $d_{\text{BET}} = (6/S_{\text{BET}} \cdot \rho)$ 值如表 2 所示。由表 2 可见,随着研磨时间的增加,比表面积逐渐下降,这种现象可以利用 BJH 累积吸附孔面积来解释,而

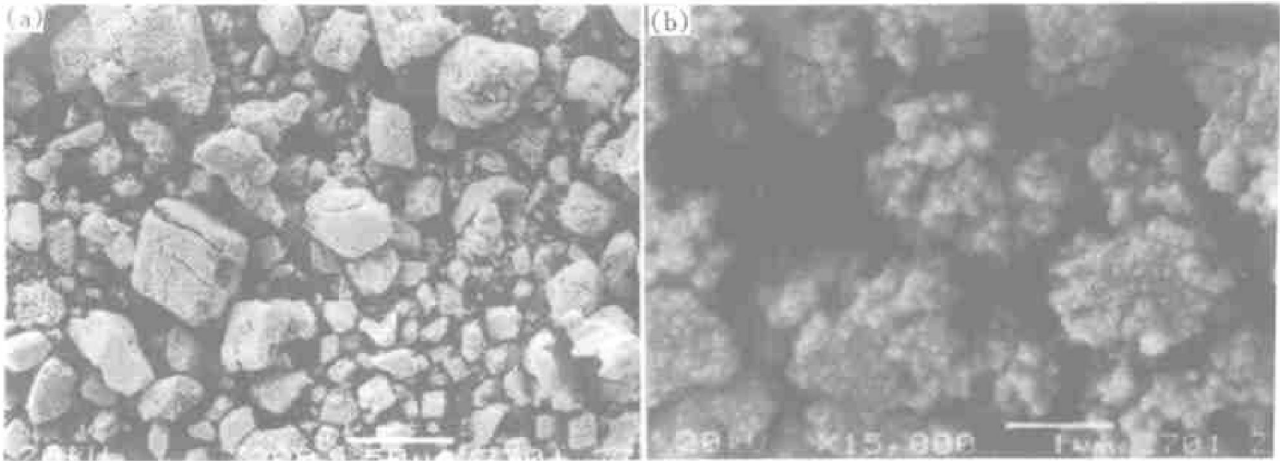


图 1 供给态钨粉样品 W 的 SEM 图

Fig. 1 SEM photos of as-supplied tungsten powder Sample W

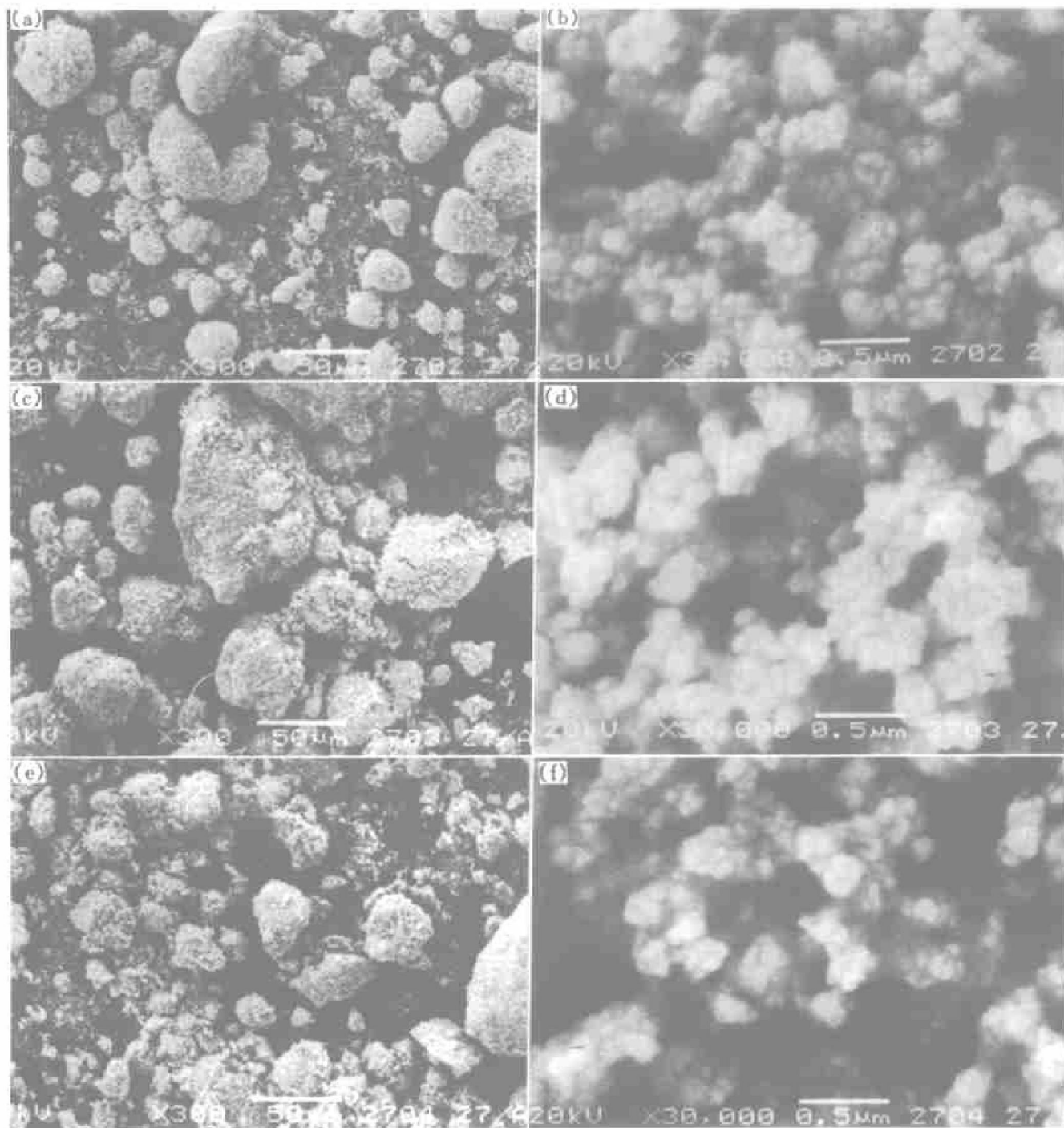


图 2 研磨态钨粉的 SEM 图

Fig. 2 SEM photos of lab-milled tungsten powders

(a) —Sample W₁; (b) —Sample W₁; (c) —Sample W₂; (d) —Sample W₂; (e) —Sample W₄; (f) —Sample W₄

孔面积是由 BJH 模型计算出来的, 如图 5 和表 2 所示。它反映了 4 种粉末不同的吸附能力, 这些曲线和 4 种粉末的吸附等温线比较一致, 反映出随研磨时间的增加, 颗粒间的结合力、团聚力及结合趋势也随之增强, 这就使得颗粒增大, 而使计算出的 d_{BET} 值也随之稍微有所增加。

2.3 分数维维数的分析和 d_{BET} 的修正公式

将 FHH 模型用于 4 种粉末表征粗糙表面的分数维维数 D 的分析^[12, 13]。从吸附等温线得出的

FHH 曲线及计算出来的分数维维数 D 值如图 6 和表 3 所示。 D 值的计算是在相对压力为 0.2~0.4 之间, 在此压力段假定微孔已被完全填充。

2.3.1 分数维维数 D 对 d_{BET} 的影响

假设所有的颗粒都是光滑和球形的, 有

$$d_{\text{BET}} = 6 / (S_{\text{BET}} \cdot \rho) \quad (1)$$

对于光滑表面, 分数维维数为 2, 形貌系数为 6; 但对于真实的粗糙表面则其分数维维数 D 在 2~3 之间, 因此方程(1)应该利用一个系数 $D/2$ 来修正:

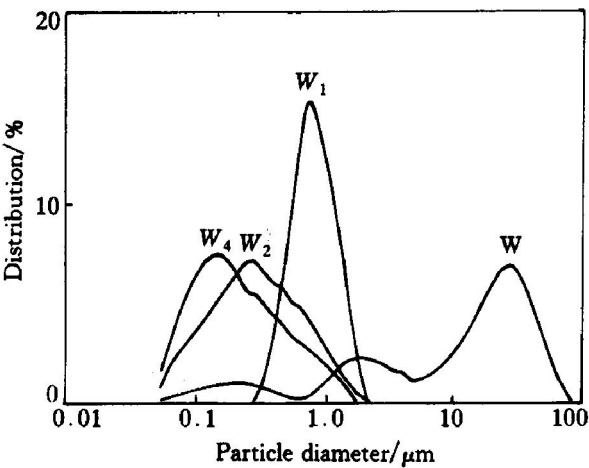


图 3 4 种钨粉的激光衍射粒度分布图

Fig. 3 Laser diffraction particle size distributions of four powders

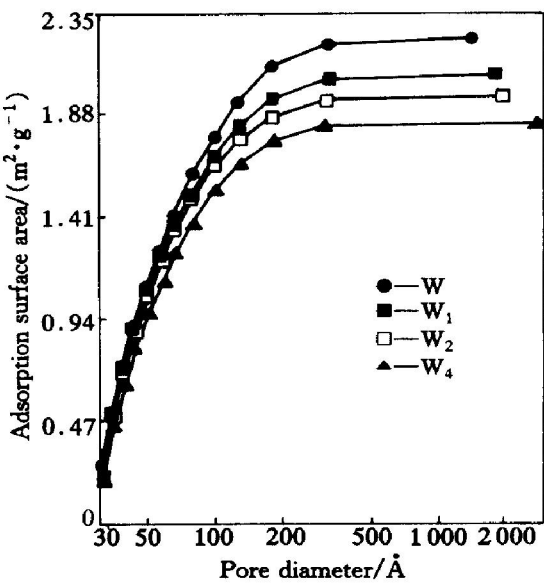


图 5 4 种钨粉的 BJH 累积吸附孔面积

Fig. 5 BJH cumulative adsorption pore areas of four powders

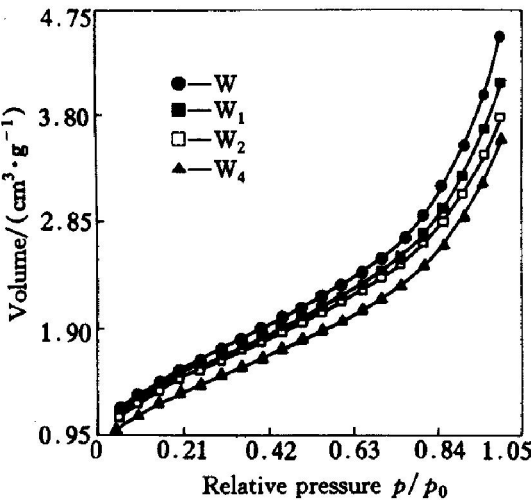


图 4 4 种钨粉的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of four powders

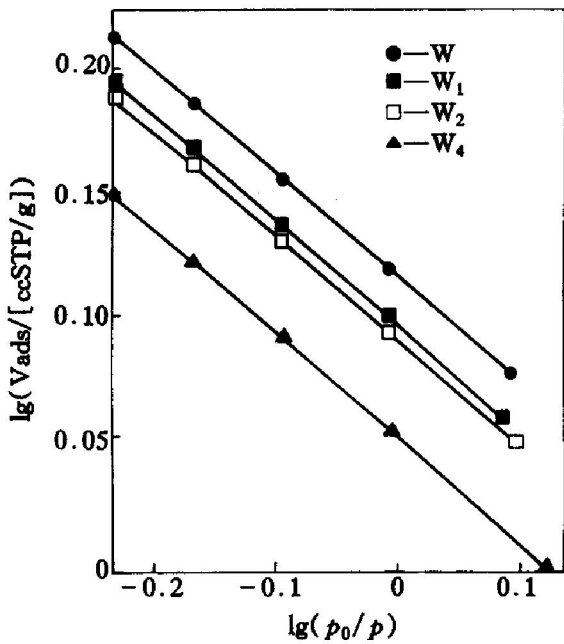


图 6 4 种钨粉的 FHH 曲线

Fig. 6 FHH plots of four powders

表 2 4 种钨粉颗粒的 S_{BET} 和 d_{BET} 及 BJH 累积孔面积值

Table 2 S_{BET} , d_{BET} and BJH cumulative pore area values of four powders

Sample	Status	S_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d_{BET} $/\mu\text{m}$	BJH cumulative pore area $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
W	As supplied	5.46	0.057	2.22
W ₁	Labr milled 1 h	5.24	0.059	2.05
W ₂	Labr milled 2 h	5.16	0.060	1.94
W ₄	Labr milled 4 h	4.72	0.066	1.74

$$d'_{\text{BET}} = (D/2) \cdot 6 / (S_{\text{BET}} \cdot \rho) \tag{2}$$

式中 $2 \leq D < 3$ 。

2.3.2 孔面积对 d_{BET} 的影响

从上面的分析可以看出, 比表面积同微孔面积或体积有关, 不同的吸附能力(图 4), 反映出不同的孔面积(图 5)。随着吸附能力的下降, S_{BET} 值会下降, 导致 d_{BET} 值的增加。为消除孔面积对 d_{BET} 的

表 3 4 种钨粉颗粒的分数维维数 D

Table 3 Calculated fractal dimension D values of four powders

Sample	Status	D
W	As supplied	2.584
W ₁	Labr milled 1 h	2.582
W ₂	Labr milled 2 h	2.581
W ₄	Labr milled 4 h	2.578

影响, 方程(2) 还应利用系数 k 再一次修正:

$$d_{\text{BET(M)}} = k(D/2) \cdot 6 / (S_{\text{BET}} \cdot \rho) \tag{3}$$

式中 k 为一个与孔面积有关的函数。对于超细钨粉, 作者定义 $k = S_{\text{BET}}/S_t$, S_t 为孔的外表面积^[19]:

$$S_t = V_{\text{ads}} \cdot 15.47/t \quad (4)$$

式中 V_{ads} 是所吸附氮气的体积(已转化为标准状态下的体积); 常数 15.47 为由气体体积到液体体积的转换系数; t 是吸附层的统计密度, 是一个与相对压力有关的函数, 可用 deBore 方程求出

$$t/\text{\AA} = [17.99/(\lg(p_0/p) + 0.034)]^{1/2} \quad (5)$$

因此, t 曲线和 S_t 可以由吸附等温线结合方程(5)和(4)求出。在本文中, 当 p/p_0 为 0.1~0.7 时, 所获得的 t 曲线近似为直线, 如图 7 所示。

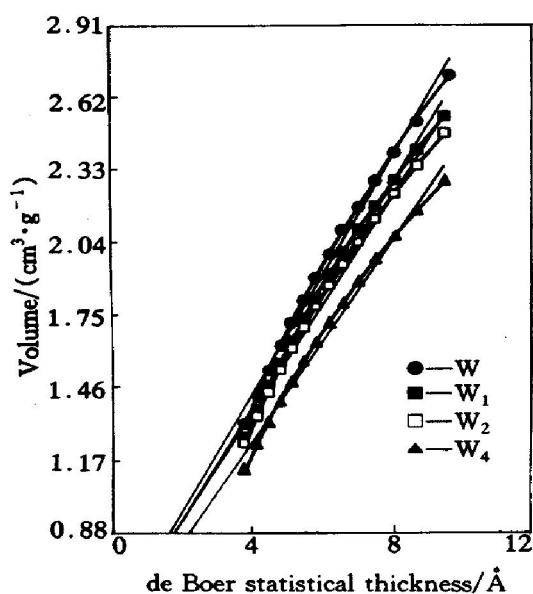


图 7 4 种钨粉的 t 曲线

Fig. 7 t -plots of four powders

因此, 方程(3)可以表示为

$$d_{\text{BET(M)}} = (S_{\text{BET}}/S_t) \cdot (D/2) \cdot 6/(S_{\text{BET}} \cdot \rho) = 3D/(S_t \cdot \rho) \quad (6)$$

2.3.3 系数 k 的物理意义

在相对压力低于 0.2 时, 微孔材料的 BET 曲线通常是直线, 线性的 t 曲线一般出现在较高的相对压力下且取决于微孔的曲线分布。微孔表面积 S_{MP} 是 S_{BET} 和外表面积的差值 ($S_{\text{MP}} + S_t = S_{\text{BET}}$), 在较低的压力范围内 S_{MP} 才能对 S_{BET} 产生影响, 这种情况下可以使用 BET 方程。当一种粉末的 S_{BET} 值一定时, 较小的 S_{MP} 值表明在相对压力较低的情况下, 微孔对 S_{BET} 有较小的贡献。因此 S_t 值较高, 在计算 d_{BET} 时, 补偿的 k 值较小。

4 个粉末的 S_{BET} 值, 外表面积和由公式(4)和 t 曲线(图 7)得出的 S_t , 分数维数 D , d_{BET} ,

$d_{\text{BET(M)}}$ 值如表 4 所示。

表 4 4 种钨粉颗粒的 S_{BET} , S_t , d_{BET} , k , D , $d_{\text{BET(M)}}$ 值

Table 4 Calculated S_{BET} , S_t , d_{BET} , k , D and $d_{\text{BET(M)}}$ values of four powders

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_t / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{BET}} / \mu\text{m}$	k	D	$d_{\text{BET(M)}} / \mu\text{m}$
W	5.46	3.71	0.057	1.5	2.584	0.11
W ₁	5.24	3.51	0.059	1.5	2.582	0.12
W ₂	5.16	3.38	0.060	1.5	2.581	0.12
W ₄	4.72	3.15	0.066	1.5	2.578	0.13

显然, 修正的 d_{BET} 值同 SEM 照片获得的值很相近(超细钨粉的 SEM 粒度约在 0.10~0.15 μm 之间), 供给态钨粉的修正 $d_{\text{BET(M)}}$ 值与研磨态钨粉的 $d_{\text{BET(M)}}$ 值非常接近, 表明利用修正公式所求出的 $d_{\text{BET(M)}}$ 值能很好地反映出供给态粉末的 $d_{\text{BET(M)}}$ 值。尽管粉末是海绵状的, 但颗粒真实表面的粗糙度仍很接近, 这表明如果只要知道超细钨粉的颗粒粒度有多高或多低的话, 就没有必要进行研磨。

3 结论

1) 对于供给态和研磨态超细钨粉, 由于激光衍射法和 FSSS 法在测量系统和理论上的缺陷, 导致测量结果不准确。

2) 由于忽略了表面粗糙度和微孔对 S_{BET} 的影响, 所以利用公式 $d_{\text{BET}} = 6/(S_{\text{BET}} \cdot \rho)$ 求出来的值要比 SEM 值要小。

3) 提出了一个修正公式。利用修正公式计算出的 4 个粉末的 $d_{\text{BET(M)}}$ 修正值和 SEM 观测值很接近。

[REFERENCES]

- [1] Schubert W D, Lassner E. Production and characterization of hydrogen-reduced submicron tungsten powders (part 1) [J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1991, 10: 133-141.
- [2] Schubert W D, Lassner E. Production and characterization of hydrogen-reduced submicron tungsten powders (part 2) [J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1991, 10: 171-183.
- [3] Zeiler B. The potential of conventional tungsten carbide powder manufacturing [A]. Proceedings of the 14th Plansee Seminar [C]. Reutte, Austria, 1997. 265-276.
- [4] TAO Zheng-ji. Investigation of hydrogen reduction pro-

- cess for blue tungsten oxide [J]. J Refract Met Hard Mater, 1989, 8(3): 179–184.
- [5] Bock A, Schubert W D, Lux B. Grain/particle growth of ultrafine WC during W-powder carburization [A]. Proceedings of the 14th Plansee-Seminar [C]. Reutte, Austria, 1997. 347–349.
- [6] Schubert W D. Kinetics of the hydrogen reduction of tungsten oxides [A]. Proceedings of the 12th Plansee-Seminar [C]. Reutte, Austria, 1990. 41–78.
- [7] ASTM Standards for Nonferrous Metal Products. Standard Test Method for Particle Size Distribution of Refractory Metal-Type Powders by Turbidimetry [S]. Designation: B430-1995.
- [8] ASTM Standards for Nonferrous Metal Products. Standard Test Method for Average Particle Size of Powders of Refractory Metals and Their Compounds by the Fisher Sub-Sieve Sizer [S]. Designation: B330-1988(93).
- [9] ISO13320. Particle Size Measurement-Laser Diffraction Method Guide [S]. 1997.
- [10] ISO9277. Determination of the Specific Surface Area of Solids by Gas Adsorption Using BET Method [S]. 1995.
- [11] Greg S J, Sing K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity [M]. New York: Academic Press, 1982.
- [12] Pfeifer P. Chemistry in noninteger dimensions between two and three (I) —Fractal theory of heterogeneous surfaces [J]. J Chem Phys, 1983, 79(7): 3558–3565.
- [13] Pfeifer P. Chemistry in noninteger dimensions between two and three (II) —Fractal surfaces of adsorbents [J]. J Chem Phys, 1983, 79(7): 3566–3577.
- [14] Montgomery J M. Water Treatment Principles and Design [M]. New York: John Wiley, 1985. 177–179.
- [15] Manes M, Hofer J E. Application of the polanyi adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon [J]. J Phys Chem, 1969, 73(3): 584–590.
- [16] Drake J M, Yacullo L N, Levita P, et al. Nitrogen adsorption on porous silica: model-dependent analysis [J]. J Phys Chem, 1994, 98(2): 380–382.
- [17] Avnir D, Farin D, Pfeifer P. Molecular fractal surfaces [J]. Nature, 1984, 308: 261–263.
- [18] Avnir D, Jaroniec M. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous materials [J]. Langmuir, 1989, 5(6): 1431–1433.
- [19] Yin Y. Adsorption isotherm on fractal porous materials [J]. Langmuir, 1991, 7(2): 216–217.
- [20] 张瑞福, 李世丰. 分子流处理下气体透过法的研究 [J]. 中南矿冶学院学报, 1989, 20(2): 171–175.
ZHANG Ruifu, LI Shifeng. Studies of gas permeating method on treating the molecules flow [J]. J Cent-South Inst Min Metall, 1989, 20(2): 171–175.
- [21] GB11107—1989. 金属及其化合物粉末比表面积和粒度测定—空气透过法 [S].
GB11107—1989. Metallic and Its Compound Powder-Determination of Specific Surface area and Particle Size by Air Permeating Method [S].
- [22] LIAO Jiqiao, CHEN Shaoyi, ZOU Zhiqiang, et al. Influence of tungsten oxides' characteristics on fineness, homogeneity and looseness of reduced ultrafine tungsten powder [J]. Int J Refract Met Hard Mater, 1999, 17: 423–429.
- [23] LIAO Jiqiao, HUANG Baiyun, ZOU Zhiqiang. Determination of physical characterization of tungsten oxide [J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2001, 19: 79–84.

Characterization of particle size of ultrafine tungsten powder

LIAO Jiqiao, HUANG Baiyun, WANG Hua

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] The particle size measurement of as-supplied and lab-milled ultrafine tungsten powders were investigated. FSSS method, laser diffraction method and BET method were used to perform the particle size measurement. Results show that the mean particle size values obtained from the above mentioned methods for as-supplied and lab-milled powders were misleading because of the defects of the measurement system or unsuitability of measurement theory. The fractal dimension of surface roughness and external surface area of pores obtained from adsorption isotherms were used to modify d_{BET} calculation formula. By the modified formula, the calculated particle size values of four powders were in good agreement with the SEM sizes.

[Key words] ultrafine tungsten powder; particle size measurement investigation; particle size calculation formula

(编辑 袁赛前)