

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: X2012193036

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学

硕士学位论文

不同特性氧化钨粉末对氢还原钨粉末  
性质的影响

Effect of Tungsten Oxide Powders with Different  
Characteristics on the Characterization of Hydrogen  
Reduced Tungsten Powders

龙本夫

指导教师姓名: 杨水源 副教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2017年8月

论文答辩日期: 2017年12月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2017年12月

厦门大学博硕

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

本人声明该学位论文不存在剽窃、抄袭等学术不端行为,并愿意承担因学术不端行为所带来的一切后果和法律责任。

声明人 (签名):

指导教师 (签名):

年 月 日

厦门大学博硕

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（      ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于      年    月    日解密，解密后适用上述授权。

（      ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

厦门大学博硕

## 摘 要

本文详细研究煅烧温度、抽风频率和转速对 APT 粉末煅烧获得氧化钨粉末特性的影响，并详细分析了煅烧过程中粉末粒度和形貌变化规律、氧化钨相变机理、 $\text{WO}_3$  晶粒生长机理及  $\text{WO}_{2.72}$  晶粒生长机理。而后根据 XRD 对氧化钨粉末相结构和相成分及 SEM 对氧化钨粉末颗粒(晶粒)尺寸和形貌的检测结果，将获得的氧化钨粉末分成四组，氢还原制备三种粒度级别(0.7 $\mu\text{m}$ ，2.5 $\mu\text{m}$  及 8.0 $\mu\text{m}$ )的钨粉末，研究氧化钨原材料中  $\text{WO}_3$  晶粒尺寸， $\text{WO}_{2.72}$  晶粒尺寸和形貌， $\text{WO}_3$  晶体结构及相成分对还原钨粉末特性的影响，并研究钨晶粒(颗粒)的长大机制。

在 400~600 $^{\circ}\text{C}$  内，可获得单成分  $\text{WO}_3$ 。当煅烧温度高于 600 $^{\circ}\text{C}$  时，在较高抽风频率(相当于降低炉内氢含量减少)下，也可获得单成分  $\text{WO}_3$ 。随温度升高， $\text{WO}_3$  晶粒发生长大，在 500~600 $^{\circ}\text{C}$  时开始发生明显长大(10~20nm)，在颗粒内部  $\text{WO}_3$  晶粒主要以晶界扩散方式长大，在颗粒表面伴随有气相沉积长大机制。在 700~750 $^{\circ}\text{C}$ ，晶粒尺寸约 50~70nm；850 $^{\circ}\text{C}$ ，200~300nm。

高于 600~700 $^{\circ}\text{C}$  时，开始有针状  $\text{WO}_{2.72}$  生成，随温度升高其生成量增加，在高于 750~800 $^{\circ}\text{C}$  时，可以获得单成分  $\text{WO}_{2.72}$ 。在低于 800 $^{\circ}\text{C}$  时，针状  $\text{WO}_{2.72}$  晶粒沿长度方向长大为主，形成细长的单晶体晶须，长大机制主要为晶核根部向颗粒内部推移长大，并伴随少量晶核顶端气相沉积长大；高于 800 $^{\circ}\text{C}$  时，多个单晶体晶须形核，同时合并长大为一束棒晶，初始形核数量决定棒晶直径，长大机制为晶核根部向颗粒内部推移长大和少量顶端气相沉积长大的共同作用。

抽风频率增大，由于 APT 分解速率增大，颗粒的破裂程度增大。转速增大(相当于保温时间减少和颗粒运动能量增大)，氧化钨颗粒的破裂程度增大。随煅烧温度升高，由于颗粒中裂纹的弥合作用增强，颗粒的破裂程度减弱。

APT 分解脱水脱氨完成后钨的氧化物的结构相变基本过程为：六方  $\text{WO}_3 \rightarrow$  单斜  $\text{WO}_3 \rightarrow$  三斜  $\text{WO}_3 \rightarrow$  斜方  $\text{WO}_3 \rightarrow$  四方  $\text{WO}_{2.9} \rightarrow$  单斜  $\text{WO}_{2.9} \rightarrow$  单斜  $\text{WO}_{2.72}$ 。

氢还原氧化钨粉末制备钨粉末结果指出：在合适的还原工艺下，黄钨，蓝钨及紫钨都能制备获得细钨粉末；细长晶须状紫钨粉末更适合制备超细钨粉末。氧化钨原材料中相成分越简单，晶粒尺寸越细，颗粒中孔隙率越高，氢还原相变过程越简单，则还原钨粉末的粒度越细，也越均匀。不同晶体结构的氧化钨粉末，还原脱氧

过程中由于经历相区的温度和时间不同，而导致不同的钨粉形貌和粒度。

以高价氧化钨(黄钨)为原材料，钨晶粒(颗粒)的长大以“挥发-沉积”机制为主，获得的钨粉末颗粒形状圆滑，其表面的“挥发-沉积”生长台阶越明显。

以低价氧化钨(紫钨)为原材料，钨晶粒(颗粒)的长大以原子扩散机制为主，获得的钨粉末颗粒形状为多面体，其表面较平滑，无明显生长台阶；且随温度升高，多面体钨晶粒表面的平面数减少，最终长大成四面体钨晶粒。

氧化钨原材料粉末中晶粒尺寸越大，钨晶粒通过原子扩散长大越容易。

**关键词：**APT 粉末；煅烧工艺；钨的氧化物粉末；氢还原工艺；钨粉末

厦门大学博硕



## Abstract

Effect of calcining temperature, exhausting frequency, rotation rate, and furnace atmosphere on the characterization of tungsten oxides powder prepared by calcining APT (ammonium paratungstate) powder have been detailedly studied, and the change mechanisms of particle size and morphology, phase transformation mechanisms of tungsten oxides, and growth mechanisms of  $WO_3$  and  $WO_{2.72}$  grains during calcining APT are also detailedly investigated. According to the phase structures and compositions and the particle (grain) sizes and morphologies in tungsten oxides detected by XRD and SEM, respectively, the tungsten oxide powders are divided into four groups, and then three particle size grades (0.7 $\mu$ m, 2.5 $\mu$ m, and 8.0 $\mu$ m) of tungsten powders are prepared by hydrogen reducing the above four groups of tungsten oxide powders. Effect of  $WO_3$  grain sizes,  $WO_{2.72}$  grain sizes and morphologies,  $WO_3$  crystal structure, and phase compositions in the starting tungsten oxide powders on the characterization of reducing tungsten powders have been detailedly studied, and the growth mechanisms of tungsten grain (particle) are also detailedly investigated.

In 400~600°C or at the higher temperature than 600°C with a high exhausting frequency (equivalent to decrease hydrogen content in the furnace), a pure  $WO_3$  powder can be obtained. With increasing the calcining temperature, the  $WO_3$  grains begin to grow up obviously at 500~600°C (10~20nm), and the dominated growth mechanism is the grain boundary diffusion in the particle, and accompanying a vapor deposition growth mechanism at the surface of the particle. The size of  $WO_3$  grain is about 50~70nm at 700~750°C, and 200~300nm at 850°C.

The needle-like  $WO_{2.72}$  grains begin to generate at the calcining temperature of below 600~700°C, with increasing temperature, the content of  $WO_{2.72}$  increases gradually, and the pure component  $WO_{2.72}$  can be obtained when the calcining temperature is higher than 750~800°C. With increasing temperature, the needle-like  $WO_{2.72}$  grains grow up. The ultra-fine and elongated single crystal whisker  $WO_{2.72}$  grains are formed when the

calcining temperature is lower than 800°C, and the main growth mechanism is “Root growth of a leading whisker, accompanying “a tip growth via the gas phase” mechanism at the top of the nucleus. When the calcining temperature is higher than 800°C, multiple  $WO_{2.72}$  nucleuses nucleate simultaneously, and then the above  $WO_{2.72}$  nucleuses grows simultaneously along axial to form a rod-like grain by the “Root growth” mechanism, but also accompanying “the tip growth via the gas phase” mechanism at the top of the rod-like grain. The initial nucleus number determines the diameter of the rod-like grain.

With increasing the exhausting frequency or the rotation rate, the broken degree of the particles increases. With increasing the rotation rate, which is equivalent to decrease the holding time and improve the motion energy of particles, the broken degree of the particles increases. With increasing the calcining temperature, the broken degree of APT particles gradually decreases due to the thermal closure of microcracks in particles.

After APT is completely decomposed into  $WO_3$ , the basic process of the following crystal structural transformation for tungsten oxides is hexagonal- $WO_3 \rightarrow$  monoclinic- $WO_3 \rightarrow$  triclinic- $WO_3 \rightarrow$  rhombic- $WO_3 \rightarrow$  tetragonal- $WO_{2.9} \rightarrow$  monoclinic- $WO_{2.9} \rightarrow$  monoclinic- $WO_{2.72}$ .

Fine tungsten powders can be obtained by reducing YTO, BTO, or VTO used as the raw materials at a suitable reduction technique, and the ultra-fine and elongated needle-like VTO powder is more suitable for preparing ultrafine tungsten powder.

Using high valence tungsten oxide (such as YTO) as the raw material, the dominant growth mechanism of particle is the volatilization-deposition growth mechanism in the hydrogen reducing process, and the morphology of particle for the hydrogen reducing tungsten powder is near-spherical and smooth, and there are obvious growth steps formed by a volatilization-deposition growth mechanism on the surface of particle.

Using low valence tungsten oxide (such as VTO) as the raw material, the dominant growth mechanism of particle is the atomic diffusion growth mechanism in the hydrogen reducing process, and the morphology of particle for the hydrogen reducing tungsten powder is polyhedral, and there are not obvious growth steps on the surface of particle. With increasing the reducing temperature, the number of crystallographic plane on the

surface of the polyhedral tungsten grain decreases, and eventually the cubic tungsten grains are formed.

With increasing the grain size in the tungsten oxides, it is easier for tungsten grains to grow by the atomic diffusion mechanism in the hydrogen reducing process.

**Keywords:** APT powder; Calcination techniques; Tungsten oxides powder; Hydrogen reduction techniques; Tungsten powder

廈門大學博碩

厦门大学博硕

摘 要.....	I
Abstract .....	III
<b>第 1 章 绪 论.....</b>	<b>1</b>
1.1 选题背景及意义.....	1
1.2 钨的氧化物的晶体结构及其特性.....	2
1.2.1 黄色氧化钨( $\text{WO}_3$ ).....	2
1.2.2 蓝色氧化钨( $\text{WO}_{2.9}/\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ ).....	4
1.2.3 紫色氧化钨( $\text{WO}_{2.72}/\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ ).....	5
1.2.4 棕色氧化钨( $\text{WO}_2$ ).....	6
1.3 仲钨酸铵煅烧分解过程.....	6
1.4 钨的氧化物粉末氢还原过程.....	7
1.4.1 钨的氧化物的还原相变机理.....	7
1.4.2 钨的氧化物的氢还原相变过程(热力学和动力学).....	8
1.4.3 氢还原钨的氧化物过程中钨晶粒(颗粒)的生长机制.....	11
1.4.4 影响钨的氧化物还原过程及钨粉末粒度的因素.....	13
1.5 本文的研究目的、意义及主要研究内容.....	21
1.5.1 研究目的和意义.....	21
1.5.2 主要研究内容.....	22
<b>第 2 章 试验材料与研究方法.....</b>	<b>23</b>
2.1 试验原材料.....	23
2.2 钨的氧化物和钨粉末制备方法.....	24
2.2.1 煅烧 APT 粉末制备钨的氧化物粉末的工艺.....	24
2.2.2 氢还原钨的氧化物粉末制备钨粉末的工艺.....	25
2.3 粉末特性与形貌检测方法.....	26
2.3.1 粉末杂质元素含量检测.....	26

2.3.2 粉末松装密度检测 .....	27
2.3.3 粉末颗粒孔隙度检测 .....	28
2.3.4 粉末粒度及粒度分布检测 .....	28
2.3.5 粉末中物相的晶体结构及其含量检测 .....	29
2.3.6 粉末颗粒(晶粒)形貌观察 .....	30
<b>第 3 章 煅烧 APT 制备钨的氧化物粉末的工艺控制 .....</b>	<b>31</b>
3.1 低温煅烧对钨的氧化物粉末性质的影响 .....	31
3.1.1 粉末的相成分和相结构 .....	31
3.1.2 粉末的形貌 .....	32
3.1.3 粉末粒度及分布 .....	32
3.2 高温煅烧对钨的氧化物粉末性质的影响 .....	35
3.2.1 粉末的相成分和相结构 .....	35
3.2.2 粉末的形貌 .....	37
3.2.3 粉末的粒度及分布 .....	38
3.3 抽风频率对钨的氧化物粉末性质的影响 .....	40
3.3.1 粉末的相成分和相结构 .....	40
3.3.2 粉末的形貌 .....	41
3.3.3 粉末的粒度及分布 .....	42
3.4 转速对钨的氧化物粉末性质的影响 .....	44
3.4.1 粉末的相成分和相结构 .....	44
3.4.2 粉末的形貌 .....	44
3.4.3 粉末的粒度及分布 .....	46
3.5 APT 煅烧过程机理 .....	47
3.5.1 相变过程 .....	47
3.5.2 颗粒外形变化过程 .....	48
3.5.3 颗粒内部形貌和相组成变化过程 .....	49
3.5.4 $WO_3$ 晶粒长大机理 .....	50
3.5.5 针状 $WO_{2.72}$ 晶粒长大机理 .....	53
3.6 本章小结 .....	56

第 4 章 氢还原钨氧化物制备钨粉末的工艺控制 .....	57
4.1 钨的氧化物粉末原材料分组 .....	57
4.2 $WO_3$ 晶粒尺寸的影响 .....	58
4.2.1 钨粉末的粒度及分布 .....	58
4.2.2 钨粉末的形貌 .....	60
4.2.3 钨晶粒(颗粒)的生长机制 .....	62
4.3 $WO_{2.72}$ 晶粒(颗粒)尺寸和形貌的影响 .....	63
4.3.1 钨粉末的粒度及分布 .....	63
4.3.2 钨粉末的形貌 .....	66
4.3.3 钨晶粒(颗粒)的生长机制 .....	68
4.4 不同晶体结构 $WO_3$ 的影响 .....	69
4.4.1 钨粉末的粒度及分布 .....	69
4.4.2 钨粉末的形貌 .....	70
4.4.3 钨晶粒(颗粒)的生长机制 .....	71
4.5 不同相成分蓝钨的影响 .....	72
4.5.1 钨粉末的粒度及分布 .....	72
4.5.2 钨粉末的形貌 .....	74
4.6 本章小节 .....	76
结论 .....	77
展望 .....	78
参考文献 .....	79
致谢 .....	89
个人简历 .....	90

厦门大学博硕



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

廈門大學博碩