

兰钨的相组成与工艺参数的关系

李树杰 段蓓蓓 赖和怡

(粉末冶金教研室)

摘 要

用氢轻度还原仲钨酸铵(APT)所得兰钨的相组成随还原温度不同而变化。在275℃为非晶态钨青铜(ATB);在325℃为结晶态ATB;随着还原温度升高,ATB含量逐渐减少,在575℃的试样中不存在ATB。超过325℃时,出现 $W_{20}O_{58}$,其含量随温度升高而增加,在525℃达到最大值,然后随温度继续升高而迅速减少。在525℃至575℃之间,还原产物的相组成发生显著变化,由ATB和 $W_{20}O_{58}$ 组成的物相迅速转变为由 WO_2 、 β -W和 α -W所组成的物相。本文给出了兰钨的相组成与APT还原温度的定量关系。与用氢还原 WO_3 相比,在APT的轻度氢还原过程中, β -W出现的温度范围广,且含量高。

在450℃用氢还原APT,当还原时间为5 min时,产物是结晶态ATB;随着还原时间延长,将出现 $W_{20}O_{58}$,并逐渐增多,而ATB的含量则逐渐减少。本文实验地研究了在450℃用氢还原APT时所得兰钨的相组成与还原时间的关系。

关键词: 兰钨、钨青铜、 β -W、 $W_{20}O_{58}$

The Relationship Between the Phase of Tungsten Blue Oxides and the Processing Parameters

Abstract

The phases of tungsten blue oxides produced by the light reduction of ammonium paratungstate (APT) with hydrogen vary with the reduction temperature. The product reduced at 275℃ is noncrystalline ammonium tungsten bronze (ATB) and at 325℃ is crystalline ATB. The content of

ATB in the reduced product gradually decreases with increasing the reduction temperature. There is no ATB in the product reduced at 575°C. The phase $W_{2.0}O_{5.8}$ appears above 325°C. Its content increases with the reduction temperature and reaches its maximum at 525°C, and then it decreases sharply above 525°C. The phases WO_2 and β -W appear at 525°C. The phase α -W appears between 525°C and 575°C. The phases of the products reduced at 525—575°C change remarkably from ATB and $W_{2.0}O_{5.8}$ to WO_2 , β -W and α -W. The quantitative relationship between the phases of tungsten blue oxide and the reduction temperature of APT has been studied in this paper.

When WO_3 is lightly reduced by hydrogen, $W_{2.0}O_{5.8}$ appears at certain temperature between 425°C and 525°C; $W_{1.8}O_{4.9}$ appears between 475°C and 525°C; A little β -W appears at 625°C. When the reduction temperature is higher than 625°C, the content of α -W in the reduction product rapidly increases with the reduction temperature.

When APT is lightly reduced by hydrogen, β -W can be obtained at a very wide temperature range, compared with WO_3 also reduced by hydrogen. The content of β -W obtained from APT is more than that obtained from WO_3 .

When APT is reduced by hydrogen at 450°C for five minutes, the product is crystalline ATB. If the reduction time is longer than five minutes, $W_{2.0}O_{5.8}$ phase will appear. The content of $W_{2.0}O_{5.8}$ increases gradually with the reduction time and at the same time the content of ATB decreases gradually. When the reduction of APT with hydrogen is carried out at 450°C, the relationship between the phases of tungsten blue oxide and the reduction time has been experimentally investigated in this article.

Key words: tungsten blue oxide, ammonium tungsten bronze, β -W, $W_{2.0}O_{5.8}$

前 言

兰色氧化钨（简称兰钨）是钨冶金过程中的重要中间产物。工业上制取钨粉采用的兰钨一般是多相物质的混合物，其相组成随制取工艺条件的变化而不同。因此，迫切需要了解具有不同相组成的兰钨的性质，并掌握制取各种不同相组成的兰钨的工艺条件，进而确定适当的兰钨生产工艺制度。由于兰钨相组成的复杂性，给选择具有最佳成份的兰钨造成一定的困难。因此，定量分析出各种兰钨试样的相组成，并研究其制取工艺参数的关系，是很有意义的。本文在X射线有标定量相分析的基础上，研究了仲钨

酸铵的氢还原温度、还原时间等工艺参数与兰钨相组成的关系。同时还研究了以APT和WO₃为原料分别制得的兰钨的相组成的差别。

1 实验方法

实验所用原料为APT和WO₃，经氢气轻度还原制得兰色氧化钨。还原实验是在卧式管状炉内进行的，使用的氢气经过多级干燥，其露点低于-50℃。

在APT为原料的兰钨试样的编号为A-0至A-11。以WO₃为原料的兰钨试样的编号为Y-1至Y-8。不同编号试样对应的还原温度见表1。

表1 以不同温度对APT和WO₃进行还原的试样编号

Table 1 The serial numbers of the samples produced by the reductions of APT and WO₃ at various temperature

Raw materials	Reduction temperature, °C													
	275	325	375	425	450	475	500	525	575	625	655	675	705	725
APT	A-0	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9		A-10		A-11
WO ₃			Y-1	Y-2		Y-3		Y-4	Y-5	Y-6				Y-7

表1中各试样的等温还原时间均为50min，氢气流量为110 l/h，料层厚度为5mm。

以APT为原料，在450℃研究了还原时间对兰钨相组成的影响，其他工艺参数同前。不同还原时间的试样编号见表2。

表2 不同还原时间的试样编号

Table 2 The serial numbers of the samples vs reduction time

Reduction time min	5	20	35	50	65	90
NO. of Samples	B-0	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5

利用APD-10全自动X射线衍射仪对全部试样作定性相分析。在此基础上，利用文献⁽¹⁾中及本研究所提供的标样和方法，与辅以K值法和陈氏法对所有A、B编号试样和部分Y编号试样作X射线有标定量相分析。

2 结果和讨论

2.1 还原温度对兰钨相组成的影响

2.1.1 以APT为原料

以APT为原料按表1制得的A组兰钨，其X射线衍射图谱见图1。根据实验谱与各种钨的氧化物的ASTM卡片数据及文献^[2,3,4,5]所介绍的ATB衍射时间50min。结合图1可以看出，在低温阶段形成的非晶态ATB，随着还原温度的升高，将全部转化为四

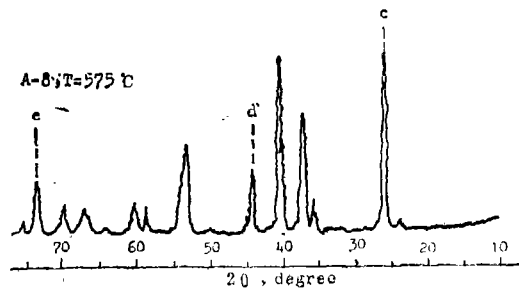


图1 A系列兰钨的X射线衍射图谱

Fig.1 The X-ray diffraction patterns of tungsten blue oxides in series A

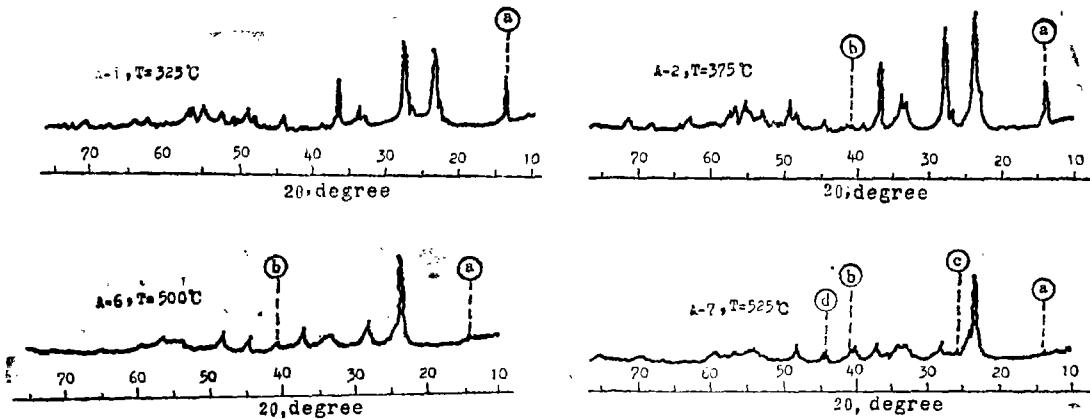
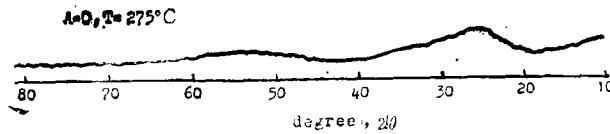


图2 非晶态ATB的X射线衍射图谱

Fig.2 The X-ray diffraction pattern of noncrystalline ATB

方和六方ATB。

数据对照分析, 可得如下结果: 在A-1 (325°C) 至A-7 (525°C) 试样中均存在ATB相。A-1 试样全部为ATB, 其中有四方ATB和六方ATB。在A-8 (575°C) 试样中, ATB消失。在A-2 (375°C) 至A-7 (525°C) 试样中均有 $W_{20}O_{58}$, 在A-8 (575°C) 试样中仍剩有痕量 $W_{20}O_{58}$ 。 WO_2 在A-7 (525°C) 试样中开始出现, 存在于A-7 至A-11 (725°C) 试样中。 β -W在稍低于525°C出现, 在A-11 (725°C) 试样中没有发现。 α -W出现于525°C和575°C之间, 随温度升高而增加。

由图1 可以看出, 略高于525°C而低于575°C的温度是相组成发生显著变化的温度。在该温度范围内, ATB及 $W_{20}O_{58}$ 迅速消失, WO_2 、 β -W和 α -W几乎同时出现并

迅速增加。

A—O (275℃) 试样中X射线衍射图谱如图2所示。由图2可见, 晶体固有的衍射峰消失。可以认为, 该试样为非晶态的ATB⁽²⁾, 它是用氢轻度还原APT过程中的一个重要中间相。制取A—O试样的工艺条件为还原温度275℃, 还原时虽然WO₃的许多衍射峰与ATB和W₂₀O₅₈重合, 但是从ASTM卡片上仍然可以找到WO₃的某些较强的衍射峰。例如(3.342, 50)*、(3.109, 50)、(3.076, 50)、(2.172, 50)及(2.149, 60)峰, 利用WO₃的这些特征峰, 经过与实验图谱对照, 可以断定在A组试验中不存在WO₃相。

同样, 取W₂₀O₄₉相的几个不太弱且与ATB和W₂₀O₅₈及其他相不重迭的衍射峰, 如(4.43, 20)、(3.44, 55)、(3.40, 40)、(3.39, 50)及(2.91, 40)峰, 与实验图谱对照后, 可以断定在A相试样中未出现W₁₈O₄₉。

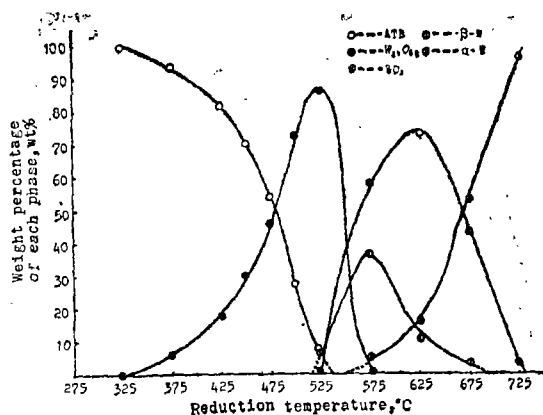


图3 兰钨中各相的重量百分比与还原温度的关系

Fig.3 The relationship between the weight Percentage of each phase in tungsten blue oxides and the reduction temperature

将A组兰钨相上述研究结果列于表3。它表明, 其表面颜色和试样相组成有关。

由图3可见, 兰钨中各相的含量随还原温度的不同发生显著变化。ATB随还原温度升高而逐渐减少。在325℃时为100%, 而在525℃时只有6.9%。低于525℃, W₂₀O₅₈随还原温度上升逐渐增多, 525℃时达到最大值85.7%, 然后迅速减少, 575℃时只有痕量存在。WO₂在525℃, 仅有0.8%, 在625℃, 达到73%, 以后逐渐减少, 至725℃时只有3.8%。β-W在500℃至525℃之间出现, 575℃达到最大值35%, 在675℃时尚存3.5%。α-W的含量随温度升高缓慢增加, 当温度升高到625℃以上时, 其含量增加迅速, 并于725℃达到96.2%。

2.1.2 以WO₃为原料

图4是以WO₃为原料制得Y组试样的X射线衍射图谱, 其相分析结果如表4所示。

从表4并参照图4可得出如下结果: 当还原温度不超过375℃时, 产物仍然为WO₃, 并在525℃全部消失。W₂₀O₅₈仅在425℃至525℃范围内出现。在475℃至525℃比较窄的范围内出现W₁₈O₄₉相。β-W在Y组试样中含量很少, 625℃时仅有1.5%, 655℃为

表 3 用氢还原APT时的物相和颜色的变化与还原温度的关系
 Table 3 The variation of the phases and colour of the samples reduced from APT by hydrogen at various temperature

Samples	Reduction temperature ℃	Colour	phases
A-0	275	baby blue- black	noncystalline ATB
A-1	325	blue-black	tetragonal ATB, hexagonal ATB
A-2	375	pale blue	hexagonal ATB, tetragonal ATB
A-3	425	blue	hexagonal ATB, tetragonal ATB, $W_{20}O_{58}$
A-4	450	mazarine	$W_{20}O_{58}$, hexagonal ATB, tetragonal ATB
A-5	475	blue-purple	$W_{20}O_{58}$, hexagonal ATB, tetragonal ATB
A-6	500	purple-blue	abid
A-7	525	abid	$W_{20}O_{58}$, ATB, β -W, WO_2
A-8	575	pale brown	WO_2 , β -W, α -W, $W_{20}O_{58}$ (trace)
A-9	625	dark brown	WO_2 , α -W, β -W
A-10	675	grey-brown	α -W, WO_2 , β -W
A-11	725	dark grey	α -W, WO_2

表 4 用氢还原 WO_3 时的物相和颜色的变化与还原温度的关系
 Table 4 The variation of the phases and colour of the samples reduced from WO_3 by hydrogen at various temperature

Samples	Reduction temperature ℃	Colour	phases	Remarks column
Y-1	375	blue-green	WO_3	The sample Y-6, Y-7, and Y-8 have been analysed quantitatively
Y-2	425	blue	WO_3 , $W_{20}O_{58}$	
Y-3	475	mazarine	$W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$, WO_3 , WO_2 (trace)	
Y-4	525	purple-blue	$W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$, WO_2	
Y-5	575	brown	WO_2	
Y-6	625	brown	WO_2 (92.5%), α -W (6%), β -W (1.5%)	
Y-7	655	dark brown	WO_2 (76.89%), α -W (23.1%) β -W (trace)	
Y-8	705	grey-brown	α -w (72.97%), WO_2 (27.03%)	

痕量。高于625℃ α -W量随温度升高迅速增加。这与A组相一致的结果说明，当还原温

度高于325℃时β-W将迅速转化为α-W，同时，WO₂可以不经β-W相而直接还原成α-W。(6,7)

比较A组与Y组试样的实验结果，可以看出：在A组中出现β-W的温度比较低，消失的温度比较高，存在的工艺范围比较宽。特别是A组中β-W含量的极大值高出Y组中β-W含量极大值20多倍。这一结果无论在理论上还是在实践中都很有意义。有关β-W的特性及其在氢还原掺杂硅、铝、钾的氧化钨的过程中的作用假说，是制取高温抗下垂钨丝的重要理论基础。在一定条件下，掺杂剂的掺杂效应随中间产物中的β-W含量的增加而提高⁽¹⁾，在一定范围内，将显著改善钨丝的高温抗蠕变性能。(8)

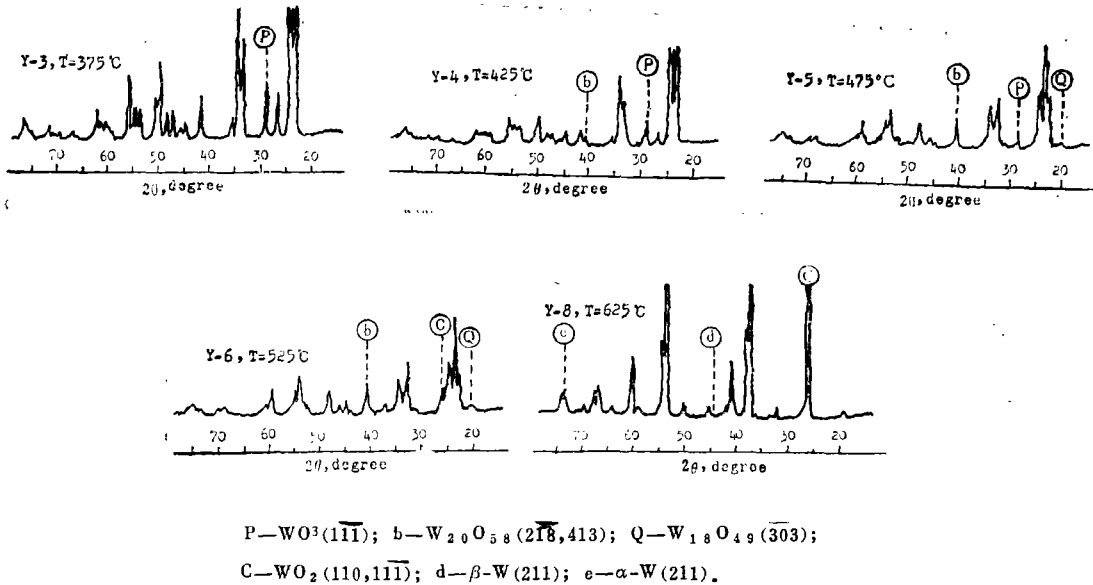


图4 y系列兰钨的x射线衍射图谱

Fig.1 The X-ray diffraction Patterns of tungsten blue Oxides in series Y

2.2. 还原时间对兰钨相组成的影响

实验研究了在450℃用氢还原APT过程中不同的还原时间与所得兰钨相组成的关系。根据表2制取B组兰钨试样，其X射线衍射图谱见图5。经定性相分析，可以看到，除试样B—0(t=5min)全部为ATB(四方及六方)外，其余B—1至B—5号兰钨试样的相组成均为ATB和W₂₀O₅₈，只是含量各异。定量相分析的结果见图6。从图中可以看到，随还原时间的延长，ATB减少，W₂₀O₅₈增加；反应的初期生成的ATB逐渐脱氨、脱水并被氢轻度还原为W₂₀O₅₈。

2.3. 铍钨青铜(ATP)的x射线衍射数据

ATB是钨冶金过程中的重要中间化合物，至今对其组成仍有争论。有人认为它的结构式为(NH₄)_x·WO₃·(H₂O)_y^(2,3)或(NH₄)_x·H_y·WO₃⁽⁹⁾。关于ATB的X射线衍射数据，不同文献有不同的报导^(2,3,4,5)。为了进一步对该问题进行讨论，在表5中列出了本实验所测得的ATB的衍射数据，其相应的X射线衍射图谱为图5中的(B—0)。

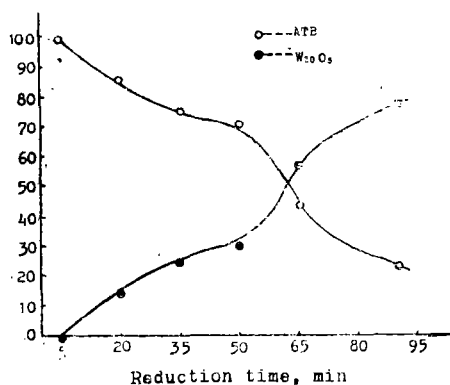


图6 兰钨中各相的重量百分比与还原时间的关系

Fig.9 The relationship between the weight percentage of each phases in tungsten blue oxide and the reduction time

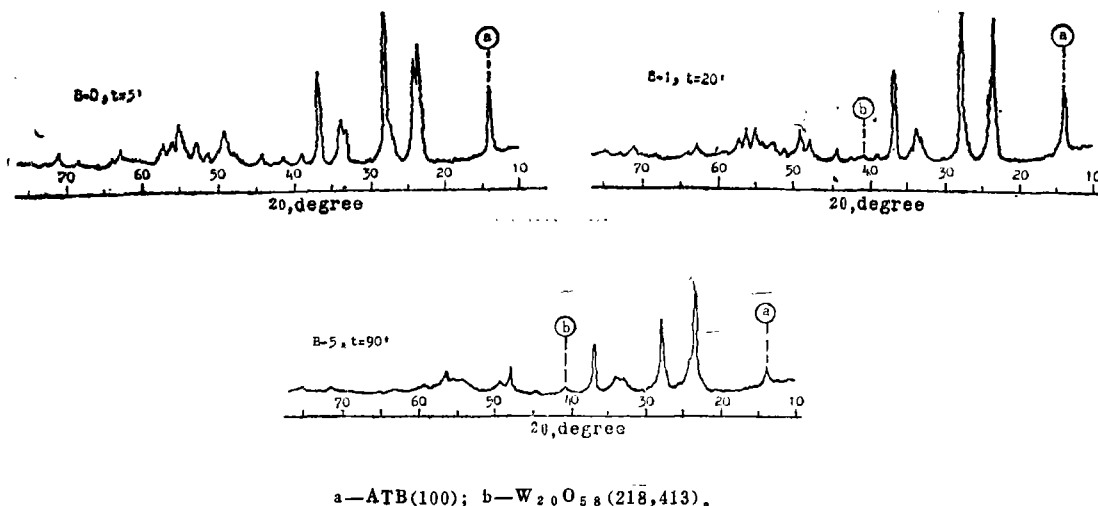


图5 B系列兰钨的X射线衍射图谱

Fig.5 The X-ray diffraction Patterns of tungsten blue oxides in series B

3 结 论

1. 在实验条件下, 用氢轻度还原APT所得产物与还原温度为 275℃时, 出现非晶态ATB; 325℃时, 得到结晶态ATB; 375℃至500℃之间的产物为ATB和 W₂₀O₅₈, ATB随温度升高而减少, W₂₀O₅₈则相反。在525℃出现WO₂和β-W, 在略高于525℃而低于575℃的温度范围内相组成发生显著变化, 以ATB和W₂₀O₅₈为主体的物相迅速转变为由WO₂、α-W和β-W所组成的物相。实验过程中没有发现WO₃和W₁₈O₄₉。

2. 在实验条件下, 用氢还原WO₃, 在425至525℃时出现W₂₀O₅₈; 475℃至525℃时出现W₁₈O₄₉。

表 5 ATB 的 X 射线衍射数据
Table 5 The X-ray diffraction data of ATB

d	I/I	d	I/I
6.3879	44	1.8381	23
5.8447	6	1.7686	9
3.7871	78	1.7208	12
3.7033	63	1.6533	27
3.3064	19	1.6311	14
3.2574	25	1.6247	12
3.1853	100	1.5950	23
2.6755	22	1.4679	11
2.6420	28	1.4434	5
2.4380	67	1.3650	4
2.2906	7	1.3185	8
2.1641	6	1.2179	7
1.8955	7	1.1482	6
1.8517	18		

3. 与 WO_3 的氢还原过程相比较, 用氢还原 APT 的过程中, β -W 出现的温度范围广, 其含量最大值比前者高出数倍至数十倍。

4. 还原时间对钨相组成有显著影响。当还原时间为 5 min 时获得纯结晶态 ATB, 随着还原时间延长, 将出现 $W_{20}O_{58}$, 且含量逐渐增多, 而 ATB 的含量则逐渐减少。

5. 在一定的工艺条件之下, 还原反映初期生产的 ATB 将随着还原时间的延长而逐渐脱氨、脱水并被氢轻度还原生成 $W_{20}O_{58}$ 。

致 谢

北京钢铁研究总院孟庆恩同志做了 X 射线相分析工作, 彭楷元同志提出了宝贵意见。北京高熔金属材料厂张文禄同志给予了大力支持。对本研究提供帮助的还有北京钢铁学院王盘鑫、杨金辉等同志。特此致谢!

参考文献

- [1] Li Shujie; Chen Zheng qiu; The Proceedings of the 11th International Plansee Seminar, Vol. 1, P387, 1985, Austria
- [2] Kiss, A.B.; Acta Chimica, 78 (1973), 237
- [3] Bauer, N. et al; Z. Anorg Allgem Chemie, 302 (1959), 50
- [4] 长谷文雄; 钨钼材料 7-8-9 合刊 (1974), 19
- [5] Basu, A.K. et al; J. Mat. Sci., 12 (1977) 1111
- [6] 王菊珍; 用氢还原三氧化钨的某些机理, 国营上海灯泡厂资料室, 1963
- [7] Spier, H.L.; Philips Res. Reports, Supplement, 17 (1962), 1
- [8] 李树杰; 陈正球; 上海金属 (有色分册), 3 (1983), 8
- [9] Bartha, L.; Kiss, A.; Neugebauer, J.; Nemeth, T.; The Proceedings of the 10th International Plansee Seminar, RM 11, P71, 1981, Austria