

文章编号: 1000-5013(2010)06-0620-06

# 热处理对纳米钨粉体微结构的影响

宋志华<sup>1</sup>, 郭亨群<sup>1</sup>, 吴冲浒<sup>2</sup>, 吴其山<sup>2</sup>

(1. 华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 泉州 362021;

2. 厦门金鹭特种合金有限公司, 福建 厦门 361006)

**摘要:** 采用紫钨氢还原制备纳米钨粉体并对其进行热处理, 通过样品的形貌、物相、含量、比表面和孔结构的表征, 分析晶格的变化和晶粒的长大机理. 结果表明, 经热处理后的纳米钨粉体更致密, 形状更规则, 晶格由收缩变膨胀; 比表面积和孔径减小, 粒径增大且分布更均匀. 随着热处理温度升高, 晶格膨胀趋于稳定; 当热处理温度达到 1 200 ℃ 时, 晶粒长大迅速, 其长大机理可根据晶界迁移进行解释.

**关键词:** 纳米钨粉体; 热处理; 微结构; 晶格畸变; 晶粒长大

**中图分类号:** TB 383; TF 122.1

**文献标识码:** A

由于钨及其合金具有高熔点、高强度、导热性能好、热膨胀系数小、吸收射线能力强、耐热、耐蚀等优良的热学和力学性能, 目前已被广泛应用于微电子、军事工业、航空航天等尖端科学技术方面, 如手机振动片, 穿甲弹, 陀螺仪等<sup>[1]</sup>. 但是, 钨产品最终性能的需要或其成形过程的要求, 使得钨粉末在成形之前都要经过一些预处理, 如退火等工艺. 通过退火热处理, 可降低粉末杂质的含量, 提高粉末的纯度, 而且还能消除粉末的加工硬化, 稳定粉末的晶体结构<sup>[2]</sup>. 近年来, 关于超细、甚至纳米级钨粉的制备方法已有大量的报道<sup>[3-4]</sup>, 工业上常采用氢、碳和卤化物等还原法. 本文采用紫钨氢还原制备纳米钨粉体, 然后通过退火热处理工艺研究粉体微结构及性能的变化.

## 1 实验部分

在福建厦门金鹭特种合金有限公司规模化生产设备上, 将仲钨酸铵 (APT) 高温煅烧自还原制备纯紫钨 ( $\text{WO}_{2.72}$ ); 然后, 以  $\text{WO}_{2.72}$  为原料, 高流量干氢控制气相迁移, 原位还原制备得到 4 种不同粒径的纳米钨粉. 根据纳米钨粉体的晶粒度, 由小到大依次编号为 1<sup>#</sup> 粉体, 2<sup>#</sup> 粉体, 3<sup>#</sup> 粉体, 4<sup>#</sup> 粉体, 研究热处理对 4 种 W 粉体样品微结构的影响. 实验中, 重点以晶粒度最小的 1<sup>#</sup> 粉体样品为分析对象.

在氮气 (纯度为 99.999%) 保护下, 采用 L4514 型系列程控扩散炉对样品进行不同温度退火热处理 2 h; 形貌分析采用 S-3000N 型扫描电子显微镜 (日本日立公司); 物相分析采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司), 测试条件: 电压为 40 V, 电流为 40 mA, 步长为 0.1°, 扫描速率为 6°·min<sup>-1</sup>, 扫描范围为 30~90°, 辐射源为 Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$ ; 比表面积和孔结构分析采用 NOVA 1200e 型全自动比表面和孔隙度分析仪 (美国康塔公司), 以高纯度的氮气为吸附质, 液氮为冷阱, 真空条件下加热至 300 ℃, 对样品进行纯化和脱附处理 3 h.

## 2 结果与分析

### 2.1 SEM 形貌分析

纳米钨粉体颗粒扫描电子显微 (SEM) 形貌, 如图 1 所示. 从图 1 可看出, 大部分纳米钨粉体颗粒近似为球形. 根据颗粒生长机理说明, 颗粒在生长过程中均匀成核. 观察图 1 可知, 颗粒间孔隙较大、结构

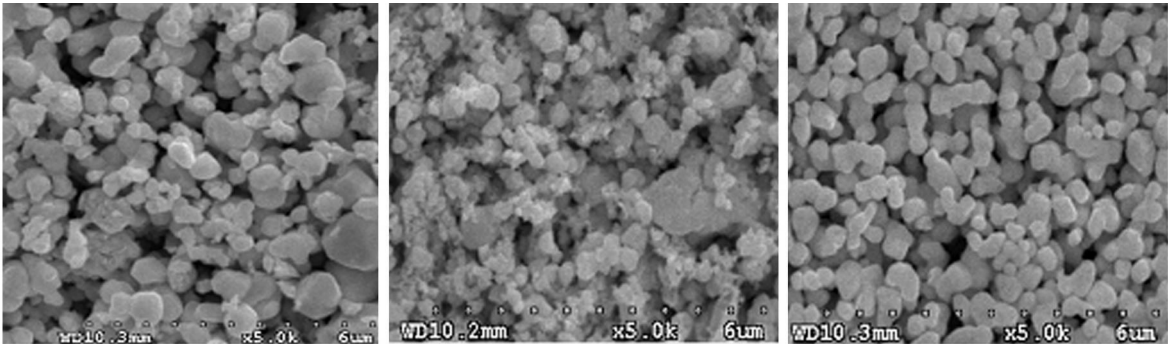
收稿日期: 2009-10-12

通信作者: 郭亨群 (1944-), 男, 教授, 主要从事纳米钨粉体、光电子材料的研究. E-mail: hqguo@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2007BAE05B01)

疏松,同时也存在团聚体. 纳米钨粉体出现团聚主要是,其颗粒粒径小,大量表面原子处于不饱和悬空键结构和高表面能的不稳定状态之中,为了使体系的能量降到最低,表面原子将发生驰豫并团聚在一起,这符合纳米材料的表面效应理论.

从图 1(a)可观察到粉体表面光洁明亮,表明样品的结晶度高,经热处理后纳米钨粉体的结晶度得到进一步的提高(图 1(c)).对比图 1(b)和图 1(c),可以发现经热处理后,颗粒结构发生了适应性调整,形状更加有规则,致密化增强,粒度分布更均匀,颗粒有明显的长大,颗粒间出现桥接现象.这是因为在热处理过程中,温度驱动力的作用使小颗粒钨晶获得足够能量发生迅速长大,而大颗粒则无法在较短时间内获得足够能量使之发生晶界迁移.因此,大颗粒长大缓慢,整体颗粒的粒度逐渐趋于均匀分布.大颗粒长大缓慢,但其形状在获得能量后发生适应性调整;而颗粒经适应性调整后,部分颗粒发生合并,稳定时凝结成链,形成了桥接现象.



(a) 4# 样品 (b) 1# 样品 (c) 经 1 200 °C 热处理的 1# 样品

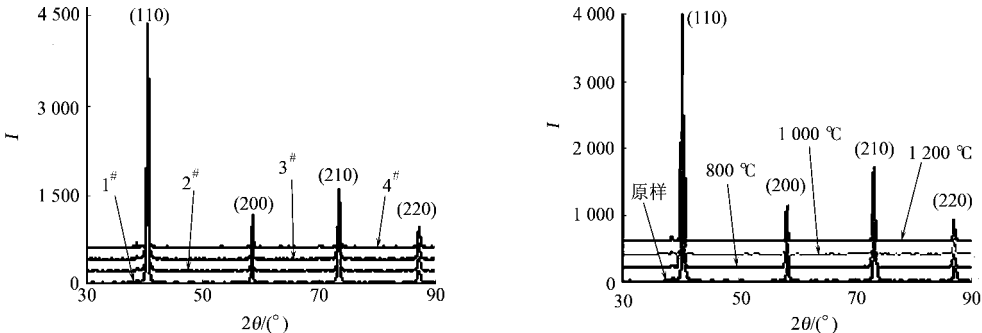
图 1 纳米钨粉体的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of nano-W powder

2.2 XRD 分析

不同粒径纳米钨粉体和 1# 纳米钨粉体样品经不同温度热处理后,其 X 射线衍射(XRD)谱如图 2 所示.从图 2 可知,两谱图的衍射角  $2\theta$  在  $30\sim 90^\circ$  之间有 4 个明显的特征衍射峰位,与完整钨的立方晶态相一致.在衍射谱图中除了钨的特征峰,没有发现有其他物质的衍射峰,表明样品为较纯净钨粉体;经热处理后的样品,也没发现有新物质生成.

从图 2(a)可知,由于钨晶粒细化及内部缺陷(位错、空位等)导致样品的衍射峰存在明显的宽化现象,而且随着晶粒度的增大,衍射晶面(110)向大角度方向偏移.从图 2(b)可知,随着热处理温度的升高,半高宽趋于减小,样品衍射峰强度明显加强.半高宽减小,表明晶粒发生长大;而衍射峰强度增加,说明经热处理后晶体的结晶度提高,从而晶体结构变得更稳定.这与 SEM 形貌观察的图像描述一致.



(a) 不同晶粒度 (b) 不同热处理温度

图 2 纳米钨粉体的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of nano-W powder

2.3 晶格畸变分析

纳米颗粒的晶格畸变,是研究纳米颗粒结构和性质之间关系的一个重要参数,而且纳米颗粒的内部晶格和表面层晶格都存在不同程度的畸变<sup>[5]</sup>. Wassermann 等<sup>[6]</sup>指出,纳米颗粒由于表面能很大,将会

导致晶格发生畸变. 根据 X 射线衍射理论, 晶面间距  $d$  与衍射峰位满足

$$\lambda=2 d_{hkl} \sin \theta \tag{1}$$

由 X 射线波长和各晶面对应的衍射峰的位置可计算相应的晶面间距. 由于纳米钨晶体呈现立方晶态, 其晶面间距  $d$ 、晶格参数  $a$  和晶面符号  $(hkl)$  之间满足

$$a=d\left(h^2+k^2+l^2\right)^{1 / 2} . \tag{2}$$

由此可得到晶格参数  $a$ , 而晶格畸变率  $\gamma=\left(a_0-a\right) / a_0$ . 晶粒大小可根据谢乐公式计算, 有

$$\beta=\frac{k \times \lambda}{D_{hkl} \times \cos \theta} \tag{3}$$

式(3)中:  $D_{hkl}$  是垂直于晶面方向  $(hkl)$  的晶粒尺寸;  $k$  为常数(当应用半高宽时,  $k=0.89$ ; 当应用积分宽度时,  $k=0.94$ ); 采用  $\text{CuK}\alpha$  辐射,  $\lambda=0.1542 \text{ nm}$ ;  $\beta$  为半峰宽  $(W_{\text{FWHM}})$  所对应的弧度值;  $\theta$  是衍射角.

以最强衍射峰(110)晶面为基准, 不同粒径纳米钨粉体和 1<sup>#</sup> 样品经不同温度热处理后, 其 X 射线衍射测试及计算结果, 如表 1, 2 所示.

表 1 不同粒径纳米钨粉体的 XRD 测试及计算结果

Tab.1 Experimental and calculational results of nano-W powder at different grain sizes

序号	$2\theta / (^{\circ})$	$W_{\text{FWHM}} / (^{\circ})$	$d / \text{nm}$	$a / \text{nm}$	$\gamma / \%$
1 <sup>#</sup>	40.378	0.380	23.1	0.314 45	0.654
2 <sup>#</sup>	40.391	0.342	25.9	0.314 54	0.626
3 <sup>#</sup>	40.498	0.318	28.0	0.314 73	0.566
4 <sup>#</sup>	40.585	0.260	35.2	0.314 81	0.540

表 2 经不同温度热处理的 1<sup>#</sup> 纳米钨粉体样品的 XRD 测试及计算结果

Tab.2 Experimental and calculational results of nano-W powder at different temperatures

$t / ^{\circ}\text{C}$	$W_{\text{FWHM}} / (^{\circ})$	$d / \text{nm}$	$a / \text{nm}$	$\gamma / \%$
20	0.380	23.1	0.314 45	0.654
800	0.336	26.5	0.317 22	- 0.221
1 000	0.317	28.1	0.316 77	- 0.079
1 200	0.268	34.0	0.316 84	- 0.101

从表 1 中可看出, 样品的(110)晶面衍射峰的  $2\theta$  值和半高宽均随着晶粒尺寸呈现规律性的变化. 随着平均晶粒尺寸的减小, (110) 面衍射峰宽化, 且衍射峰  $2\theta$  值逐渐向低角度方向移动, 样品的晶格参数  $a$  值均小于完整钨晶体的晶格参数(晶格表现为收缩). 此外, 晶面衍射峰的  $2\theta$  值和半高宽均随晶粒大小呈现规律性变化. 随着  $2\theta$  增大和半峰宽值减小, 晶粒尺寸增大.

纳米钨粉晶格畸变率  $\gamma$  与粒径倒数的变化关系, 如图 3 所示. 从图 3 可知, 晶格畸变率与晶粒尺寸的倒数呈正比线性关系<sup>[7]</sup>. 即随着晶粒尺寸的减小, 晶格常数减小, 晶格畸变率增大. 对比表 1 可以发现, 粒径有明显的增大, 晶格畸变率由未经热处理的 0.559% 变为 800  $^{\circ}\text{C}$  时的 - 0.221%, 说明晶格由收缩变为膨胀, 而且变化率较大. 根据表 2 的计算结果, 可以得出温度与晶格畸变率的线性关系, 如图 4 所示. 从图 4 可看出, 在热处理温度 800~ 1 200  $^{\circ}\text{C}$  过程中, 晶格膨胀呈减小的趋势, 但总体上比较平稳.

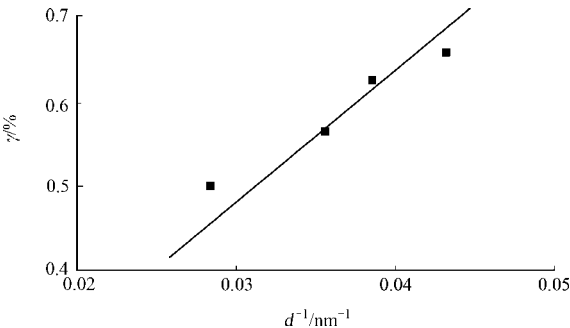


图 3 晶格畸变与粒径倒数的关系

Fig.3 Lattice distortion as a function  
of the reciprocal of grain sizes

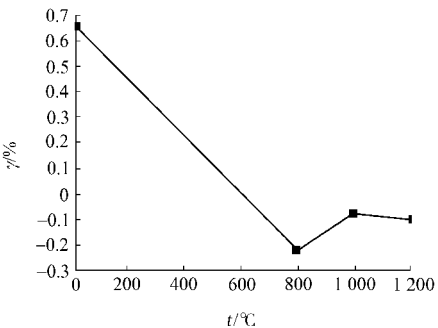


图 4 不同热处理温度下 1<sup>#</sup> 样品的晶格畸变

Fig.4 Lattice distortion of sample 1<sup>#</sup>  
at different temperatures

纳米钨粉体的晶格畸变(由收缩变为膨胀), 可根据纳米材料的形成过程中其熵的变化趋势进行判断. 因为表面作用能使晶格收缩, 可认为起到束缚原子的作用, 使晶格更有序, 材料的熵减小. 即  $\Delta S_1 < 0$ . 材料受机械等外界因素的作用, 使得缺陷等参与材料结构的过程看作使材料的熵增加的过程<sup>[8]</sup>, 即有

$$\Delta S_2 = 2k \ln(N + n)! / (N! n!).$$

(4)

式(4)中:  $N$  是纳米颗粒中的原子个数;  $n$  指纳米颗粒中的缺陷数,  $n$  与机械外力作用于纳米材料的能量有关, 机械外力作用于纳米材料的能量越高, 则  $n$  越大;  $K$  是玻尔兹曼常数. 材料的熵变总量为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_1 + 2k \ln(N + n)! / (N! n!).$$

(5)

当外力作用于纳米材料的能量很小, 即材料的晶格主要受表面作用能的作用时,  $n \rightarrow 0$  (或  $n \ll N$ ),  $\Delta S_2 \rightarrow 0$ ,  $\Delta S \approx \Delta S_1 < 0$ , 晶格畸变表现为晶格收缩. 当外力作用于材料的能量与表面作用能的作用相抵消时,  $\Delta S_1 = \Delta S_2$ ,  $\Delta S = 0$ , 晶格畸变总的效果为 0, 即纳米材料在宏观上没有畸变. 当外力作用能大于表面作用能时,  $\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 > 0$ , 晶格畸变表现为膨胀.

由以上分析可知, 不同粒径的纳米钨粉体是用化学方法制备的, 主要受表面作用能而未受到外力的影响. 因此, 钨的熵减小, 晶格畸变表现为收缩. 随着粒径减小, 表面作用能增大, 钨的熵减小更快, 晶格收缩加剧. 通过热处理提供给纳米钨粉体的能量远大于其表面作用能, 故钨的熵增加, 钨粉体内部的缺陷(空位和位错等)数增多, 空位浓度增加, 晶格发生膨胀.

在热处理温度 800~1 200 ℃过程中, 由于内部缺陷变化比较少, 空位浓度趋于饱和, 晶格结构基本保持稳定, 因此晶格畸变率很平稳. 同时, 晶格发生结构变化还会受到其他因素的影响, 如非均匀温度分布、成分偏析、晶体与容器相互作用的热膨胀系数不同等造成的应力作用, 都会使晶格发生收缩或膨胀. 纳米钨材料晶格发生畸变(变形或扭曲), 原子活性高而容易离开平衡位置, 晶格弛豫、重排, 稳定时形成空位. 当受到外界条件的影响时, 原子在空位处非常活跃, 极易发生迁移, 纳米钨材料表现出非常强的韧性、延展性和高的抵抗力等力学性质, 因此, 纳米材料的力学性能要明显优于普通材料.

2.4 比表面及孔结构分析

图 5 是 1<sup>#</sup> 样品 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线. 在相对压力  $P/P_0 < 0.7$  范围内, 样品的 N<sub>2</sub> 吸附量随着相对压力的上升增长比较缓慢, 等温线较为平坦. 观察等温线的起始部分, 表明样品具有孔径分布单一的结构特点. 这是因为 N<sub>2</sub> 吸附量主要发生在微孔中, 仅在壁上形成薄层. 当相对压力  $P/P_0 > 0.7$  时, N<sub>2</sub> 吸附容量随着压力增长迅速上升. 这是因为少量中孔及大孔的存在, N<sub>2</sub> 在中孔或大孔中的填充导致吸附过程发生毛细凝聚现象, 在高压区曲线的脱附与吸附形成一个环, 即滞后环.

一般情况下, 纳米钨粉体颗粒本身孔不多, 大孔就更少了. 样品出现滞后环, 可能是不同颗粒堆积而成的聚集体内的孔所造成的. 这是因为纳米钨粉体颗粒粒径小, 表面能高, 颗粒容易团聚, 部分形状不规则的颗粒聚集就容易形成孔; 同时, 其内部晶格发生畸变, 大量的缺陷导致局部结构单元破坏, 可能出现二次孔结构. 此外, 样品中微量的无定形杂质也容易形成孔.

1<sup>#</sup> 样品经不同温度热处理后, 其物理性质(比表面积、总孔容和平均孔径)的变化情况, 如图 6 所示. 从图 6 中可看出, 比表面积( $S$ )、总孔容( $V_{tot}$ )和平均孔径( $R_{av}$ )随温度( $t$ )的升高均减小. 这是因为随着热处理温度的升高, 粉体内部晶格的缺陷如空位、位错等向孔中运动而引起物质的迁移, 使得有更多的小颗粒填充到大孔隙内, 从而孔数量减少, 致密化提高. 同时, 缺陷的增生、扩散, 以及缺陷的相互作用等都会使钨粉体的致密化增强. 随着致密化的提高, 孔体积收缩, 部分形成封闭孔; 而孔体积减小, 比表面积也减小, 平均颗粒尺寸增大. 平均颗粒大小可根据当量球径换算公式计算, 即

$$d_{av} = 6\,000 / \rho \cdot S.$$

(6)

式(6)中:  $d_{av}$  为平均粒径;  $\rho$  为密度;  $S$  为粉体比表面积.

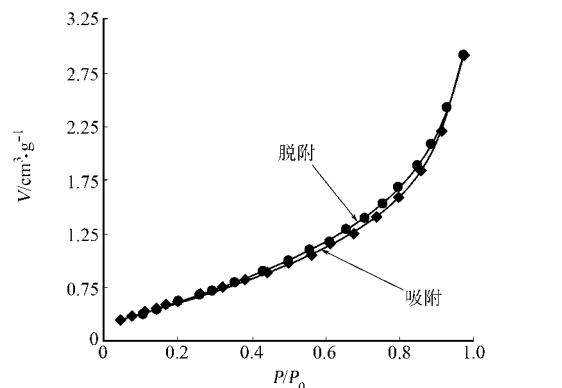


图 5 1<sup>#</sup> 样品吸附-脱附等温线

Fig. 5 Adsorption and desorption isotherms of sample 1<sup>#</sup>

从图 6 中还可发现, 随着温度的升高, 平均孔径减小缓慢, 而比表面、总孔容呈直线下降. 这是由于温度升高, 晶界发生迁移, 相互接触紧密的晶粒就会合并、聚集在一起, 晶粒形状发生改变和协调, 孔隙减小; 同时, 部分小颗粒也会填充大孔隙容易形成短而小的孔, 甚至堵塞狭长的孔径口, 致使孔径影响较小而孔容明显减小.

2.5 晶粒长大机理

晶粒长大主要是以界面能为驱动力的前提下晶界发生迁移. 当晶粒相互接触时, 晶粒就会聚集、合并, 稳定后不同晶粒合并为一个颗粒, 晶粒实现长大. 通过热处理纳米钨粉体的晶粒尺寸和平均粒径均随温度升高而增大, 如图 7 所示.

从图 7 可知, 在 1 000 ℃ 以下, 钨晶粒长大很缓慢, 而到 1 200 ℃ 时晶粒迅速长大. 可见, 钨晶粒长大是在温度的作用下, 界面能发生变化, 晶界发生扩散、迁移而导致的. 晶界的迁移率与晶界的扩散系数关系<sup>[9]</sup>为

$$B = D_b / RT, \tag{7}$$

$$D_b = D_0 \exp(-Q_b / RT). \tag{8}$$

式(7), (8)中:  $B$  为晶界迁移率;  $D_b$  为晶界扩散系数;  $R$  为摩尔气体常数;  $T$  为绝对温度;  $D_0$  为扩散常数;  $Q_b$  为晶界扩散激活能.

由式(7), (8)可知, 随着温度的升高, 界面能增加, 钨原子越过势垒, 在近邻空位处不断移动位置, 从而原子的扩散加剧, 引起晶界迁移率增大, 邻近接触紧密的晶粒就聚集、合并在一起, 晶粒长大. 当在较低温度时, 由于提供给钨晶粒的能量小, 晶界迁移速度慢, 在短时间内晶粒长大缓慢; 同时, 粉体中存在微量杂质元素, 所形成的固熔体析出相也会阻止钨晶界发生迁移, 对钨晶粒的长大起着阻碍作用(图 8). 当温度达到 1 200 ℃ 时, 晶界迁移速度加快, 钨晶粒迅速发生聚集、合并而长大. 因此, 钨合金行业中利用快速烧结已经不适用了, 通常通过添加晶粒长大抑制剂(或者合金化)来阻止晶粒长大.

范景莲<sup>[1]</sup>在研究 W-Ni-Fe 合金粉末时认为, 在 1 000 ℃ 以下超饱和固熔体中析出 Ni, Fe 相阻碍了钨晶粒的长大; 当温度达到 1 200 ℃ 时, 由于过饱和固熔体中的相分解与相析出, 晶粒发生明显长大.

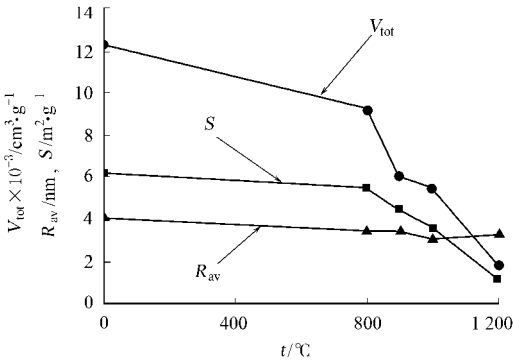


图 6 1# 样品的物理性质随温度的变化曲线  
Fig. 6 Changing curve in physical properties of sample 1# at different temperatures

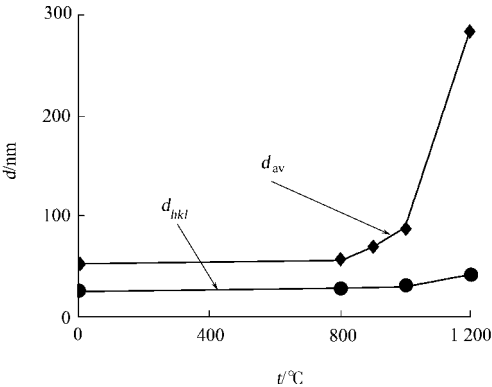


图 7 不同热处理温度下粒径的变化曲线  
Fig. 7 Changing curve of grain size at different temperatures

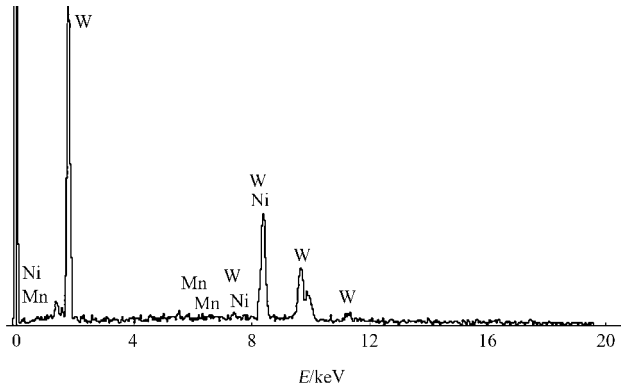


图 8 1# 样品能谱图  
Fig. 8 Energy spectrum diagram of sample 1#

3 结论

在钨合金生产中, 为了得到优良的纳米钨材料, 必须防止晶粒长大. 传统的粗大的钨晶粒往往因烧结不完全或温度过高导致钨晶粒长大迅速, 合金的致密化、均匀性和力学性能较差, 所生产的钨材料极易脆断, 严重影响了钨的应用领域. 工业化生产纳米级钨粉体的出现, 可望降低烧结温度和减少烧结时

间,从而细化钨晶粒,相应地提高了钨制品的塑性、延性、强度与硬度等力学性能。

文[10]还指出,烧结温度的下降还可以降低生产成本、简化工艺,减少烧结体的污染和成分变化,相应地减少了钨制品的应力和裂纹。

以工业化生产为目的,采用优化传统工艺实现紫钨氢还原制备纳米钨粉体,通过退火热处理研究其微结构及性能的变化。结果表明,经退火热处理后的纳米钨粉体的晶格畸变由收缩变为膨胀。随着退火热处理温度的升高,晶粒长大迅速,颗粒粘连现象严重,比表面积、总孔容、平均孔径均减小。

研究结果对进一步研究纳米硬质合金生产过程中的晶粒长大,以及微结构的变化具有很好的借鉴意义。因此,如何优化烧结工艺,有效抑制晶粒长大是未来工作的核心。

#### 参考文献:

- [1] 范景莲. 钨合金及其制备新技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [2] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [3] 彭子飞, 张立德. 尺寸可控纳米级碳化钨的制备方法: 中国, 1122768A[P]. 1996-05-22.
- [4] 钟俊辉. 纳米粉末的制取方法[J]. 粉末冶金技术, 1995, 13(1): 48-56.
- [5] LU K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: Nanocrystallization, structure, and properties [J]. Materials Science and Engineering, 1996, 16(4): 161.
- [6] WASSERMAN H J, VERMA A K J S. On the determination of a lattice contraction in very small silver particles[J]. Surface Science, 1970, 22(1): 164-172.
- [7] 宋志华, 郭亨群, 张春华, 等. 纳米钨粉体的表征及其晶格畸变分析[J]. 材料导报, 2009, 23(5): 106-109.
- [8] 汪志诚. 热力学·统计物理[M]. 北京: 高等教育出版社, 1980.
- [9] 石德珂. 材料科学基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999: 267.
- [10] HE L, MA E. Full-density nanocrystalline Fe-29Al-2Cr intermetallic consolidated from mechanically milled powders[J]. Journal of Materials Research, 1996, 11(1): 72-80.

## Influence of Heat Treatment Conditions on the Microstructure of Nano-Tungsten Powder

SONG Zhi-hua<sup>1</sup>, GUO Heng-qun<sup>1</sup>,  
WU Chong-hu<sup>2</sup>, WU Qi-shan<sup>2</sup>

(1. College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China;

2. Xiamen Golden Egret Special Alloy Co. Ltd., Xiamen 361006, China)

**Abstract:** Nano-W powder was prepared from violet tungsten oxides by hydrogen reduction, and through heat treatment on the samples. Then, we have characterized the sample morphology, phase, content, specific surface area and pore structure, analyzed the lattice change and the growth mechanism of the grain. The results indicate that the nano-W powder is more compact after heated treatment, the shape is more regular and the lattice is changed into expansion from contraction; its specific surface area and pore size decreases, and particle size increases and more uniform particle size distribution. With the temperature increases, the lattice expansion intends to stability. The grain growth is very rapidly when the temperature reaches 1 200 °C, and its growth mechanism is explained according to the grain boundary migration.

**Keywords:** nano-tungsten powder; heat treatment; microstructure; lattice distortion; grain growth

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 吴逢铁)