

文章编号:1004-4736(2008)02-0047-04

纳米钨镍铁复合氧化物粉的新法制备

彭掌珠, 孙 雯, 余世鑫

(武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 研究制备了分散均匀的纳米 W-Ni-Fe 复合盐, 以化学共沉淀法制备的盐在 600℃ 下氧化, 可得 W-Ni-Fe 复合氧化物, 检测分析显示 W-Ni-Fe 复合氧化物粉的晶粒直径 XRD-d 为 36 nm, W-Ni-Fe 复合氧化物粉的颗粒粒径 BET-d 为 98 nm; 从 SEM 图分析看出该复合氧化物粉颗粒团聚性低, 压坯 EDXS 的表面电子图像和元素面分布图显示该复合氧化物粉中 W、Ni、Fe 元素分布状态是高度均匀分布。

关键词: 钨镍铁复合氧化物; 高均质; 纳米粉末; 化学共沉淀

中图分类号: TF 652

文献标识码: A

0 引 言

钨基高比重合金由于比重高、强度高和好的韧性被用于制作动能穿甲部件、防辐射装甲、配重、强电流电子元件、手机振子材料等; 其金相结构一般讲由两相组成: 例如 W-Ni-Fe 合金是由近乎纯的体心立方结构的钨颗粒和包覆钨颗粒的主要为相对延展性高的面心立方结构的 Ni、Fe 组成的连续相基质两相组成。W-Ni-Fe 合金常见用钨、镍和铁的单质金属粉末经球磨先制得金属复合粉^[1,2], 也有用钨粉、羰基铁、羰基镍经高能球磨或流态化制备 W-Ni-Fe 金属复合粉^[3,4], 也有用水溶性钨盐、镍盐、铁盐混合经雾化干燥球磨煅烧还原得到^[5], 也有用溶胶-凝胶法, 经有机前驱物的化学合成路线制备纳米金属铜、镍钨盐粉^[6], 也有用流化床化学气相沉积或借助化学镀等方法直接制备包覆性颗粒粉末^[7,8] 以达到微结构均匀、形成颗粒状的复合物。本方法是利用化学反应共沉淀制备 W-Ni-Fe 复合盐再经氧化得到纳米的 W-Ni-Fe 复合氧化物粉, 若再经氢还原即可制备出钨镍铁复合粉。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器 Philips XL30SEM 扫描电镜, Bruker D8 Advance Diffractometer X-ray 衍射仪, HRTEM JEOL3010 透射电子显微镜。

1.1.2 实验原料 水溶性钨盐, 江西钨矿提供; 硝酸铁, 天津化学试剂厂生产, 分析纯; 硫酸镍, 上海化学试剂公司生产, 分析纯。

1.2 工艺流程

流程简介如下所示:

水溶性钨盐、镍盐、铁盐经化学反应实现共沉淀→制备 W-Ni-Fe 复合盐→经煅烧氧化→制备 W-Ni-Fe 复合氧化物。

按一定质量分数比例取上述 W、Ni、Fe 三种原料盐配制溶液及表面活性剂等辅助药剂放入烧瓶中恒温搅拌加热, 反应完成后, 过滤洗涤烘干, 制得黄绿色的复合盐; 经 600℃ 氧化后得到红黄色的复合氧化物。

1.3 检测分析

采用扫描电镜(Philips XL30SEM)对复合盐、复合氧化物进行粉末形貌分析, 低温吸附法在 BET 氮气吸附装置上测定粉末的比表面积, 对复合盐、复合氧化物进行粒度分析, 以能量色散 X 射线能谱仪(EDXS) 进行元素分析和元素面分布分析, 以 X-ray 衍射仪(Bruker D8 Advance Diffractometer) 对粉末物相构成进行分析并依据相关公式算出复合氧化物的晶粒粒径(一次颗粒)和采用透射电子显微镜(HRTEM JEOL3010)对粉末的晶粒、颗粒尺寸、物相形貌进一步分析。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

表 1 为 W-Ni-Fe 复合盐、复合氧化物的有关物理性能; 图 1(a)(b) 为复合盐的 SEM 形貌, 图 2(a)(b) 为复合氧化物粉的 SEM 形貌; 而图 3 为 W-Ni-Fe 复合氧化物粉的 X-射线图谱; 而图 4 则为 W-Ni-Fe 复合氧化物粉压坯的电子图像及元素 W、Ni、Fe 的面分布图像。

收稿日期: 2007-12-26

作者简介: 彭掌珠(1967-), 女, 湖北麻城人, 工程师, 硕士, 研究方向: 金属及金属络合物。

表 1 W-Ni-Fe 复合盐,复合氧化物的有关物理性能

Table 1 the physical properties of W-Ni-Fe composite salt and the composite oxides

前驱物	Fsss / μm	松装密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	振实密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	有效密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
复合盐	1.968				
复合氧化物	1.14	1.124	1.625	7.37	8.34

表 2 超细 APT 纳米钨镍铁复合盐及复合氧化物粉末粒径与粒径分布的基本物理性能

Table 2 The basic physical properties of the particle size and particle size distribution of the ultrafine APT W-Ni-Fe composite salt and oxide compound powder

样品名	BET-s / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	BET d / nm	粒径分布/ μm				
			D10	D50	D90	累积分布/%	
超细 APT	—	—	0.75	1.09	1.42	10(0.05~2 μm)	
钨镍铁复合盐	8.65	132	0.42	7.56	14.81	90.4(0.1~14 μm)	
复合氧化物	7.36	30	0.23	0.91	5.47	93.5(0~1.0 μm)	

复合氧化物 BET-d 为 $6 \times 1\ 000 / (7.37 \times 8.34)$
 $= 98\ \text{nm}$;

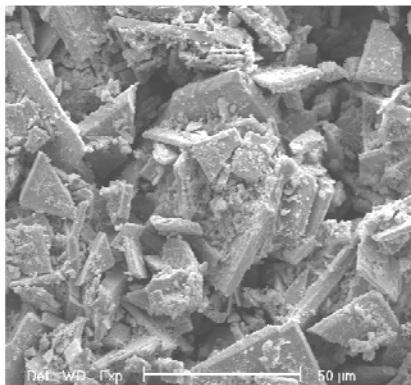
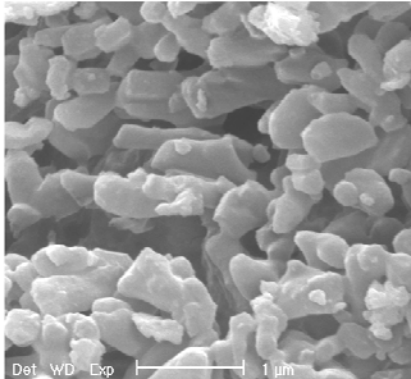
(a) 钨镍铁复合盐粉的 SEM 形貌 $\times 500$ (b) SEM 形貌 $\times 16\ 000$

图 1 钨镍铁复合盐粉的不同倍率的 SEM 图

Fig. 1 The different SEM photograph of the W-Ni-Fe composite salt

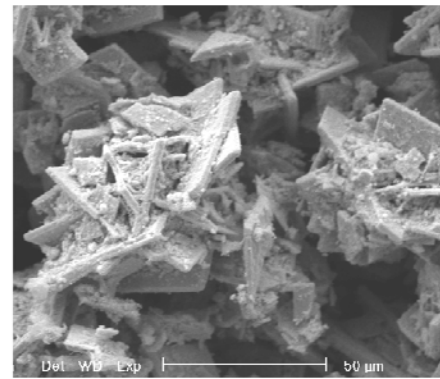
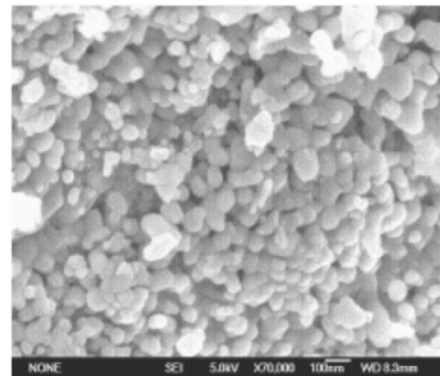
(a) 钨镍铁复合氧化物粉的 SEM 形貌 $\times 500$ (b) SEM 形貌 $\times 70\ 000$

图 2 钨镍铁复合氧化物粉的不同倍率的 SEM 图

Fig. 2 The different SEM photograph of the W-Ni-Fe composite oxides

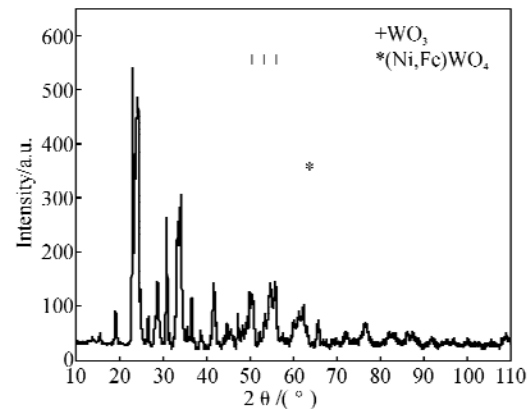


图 3 钨镍铁复合氧化物粉的 XRD 图谱

Fig. 3 The XRD pattern of the W-Ni-Fe composite oxide

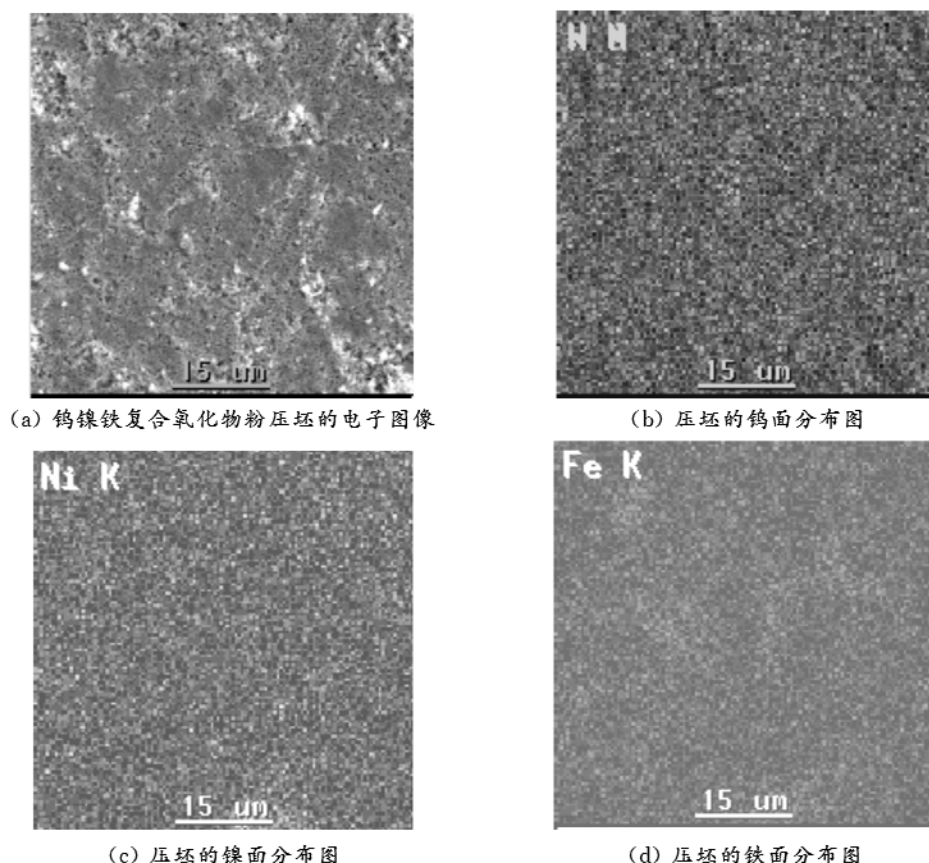


图4 钨镍铁复合氧化物粉压坯及压坯的钨、镍、铁的电子分布图

Fig. 4 The electron picture of the W-Ni-Fe composite oxides pressed shape and the distributing picture of the surface of pressed tungsten, nickel and iron

2.2 讨论

a. 从表1测算钨镍铁复合氧化物粉的BET-d为98 nm,图1(b)显示复合氧化物颗粒粒径约100 nm,从XRD测算复合氧化物的一次颗粒粒径为36 nm;

b. 图4显示前驱物复合氧化物粉的物相组成是多元的,但可检测 WO_3 和 $NiWO_4$ 与 $FeWO_4$ 共熔体的存在;

c. 图5(b)(c)(d)面分布图中亮点的分布状态分别显示了W、Ni、Fe的分布状态,压坯表面的电子图像与面分布图中无粗大颗粒,显示W、Ni、Fe的分布是高度均匀,不存在明显的团聚现象.

3 结 语

a. 化学共沉淀法可以制备组分高度均匀分布的W-Ni-Fe复合氧化物粉;

b. 纳米W-Ni-Fe复合氧化物粉的制备为生产纳米超细W-Ni-Fe金属复合粉提供了可靠的优质原料;

c. 沉淀法是工业规模制备纳米W-Ni-Fe复合氧化物粉,W-Ni-Fe复合粉的新方法.

参考文献:

- [1] Ryu H J, Hong S H, Back W H. Mechanical Alloying Process of 93W-5. 6Ni-1. 4Fe Tungsten Heavy Alloy [J]. J Mater Proc Tech, 1997, 63: 292-297.
- [2] 张中武,陈国良,陈光,等.机械合金化制备W-Ni-Fe纳米-非晶材料[J].稀有金属材料与工程,2005,(7):1139-1143.
- [3] Fortuna E, Sikorski K, Kurzydowski K J. Experimental studies of oxygen and carbon segregation at the interfacial boundaries of a 90W-7Ni-3Fe tungsten heavy alloy [J]. Materials Characterization, 2004, 52: 323-329.
- [4] 李强,李启寿,雷代富,等.纳米晶W粉和W-Ni-Fe预合金粉的制备[J].稀有金属材料与工程,2004,33(1): 70-74.
- [5] 马运柱,黄伯云,范景莲,等.稀土元素钇对纳米级W-Ni-Fe复合粉末制备的影响[J].稀有金属材料与工程,2005,34(7):1135-1138.
- [6] Angana S, Panchanan P. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstate powders ($M=Ca, Co, Ni, Cu, Zn$) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21: 745-750.

- [7] Peng X L. Preparation of nickel and copper coated fine tungsten powder [J]. Materials Science and Engineering, 1999, A262: 1-8.
- [8] German R M, Smid I, Campbell L G, et al. Liquid phase sintering of tough coated hard particles [J]. Inter J Ref Met & Hard Mater, 2005, 23: 267-272.

A novel process for preparing nanoic W-Ni-Fe composite oxides

PENG Zhang-zhu, SUN Wen, YU Shi-xin

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: W Ni Fe composite oxides nano powder has been prepared from finely grained tungstate synthesized by chemical co-precipitation and oxidized at 600℃. The characteristics of the powder were studied and measured by EDXS, XRD, SEM and TEM. Fsss size and special surface area were also analyzed. The results show the average grain size of the composite oxides nano-powder was 36nm (XRD d) and the particle size was 98nm(BET d). The particle morphology from SEM, TEM and BET s, XRD-d indicates the poor agglomeration of the powder and the dispersion of W, Ni and Fe elements in the nano-powder from EDXS maps was highly homogeneous.

Key words: W-Ni-Fe composite oxides; highly homogeneous; nano-powder; chemical co-precipitation

本文编辑:陈晓苹



(上接第 26 页)

- [7] Yao K C, Canada S. Removal of basic nitrogen compounds from extracted oils by use of acidic polar adsorbents and the regeneration of said adsorbents [P]. US4846962. 1989-7-11.
- [8] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 北京石油工业出版社, 2000, 149-150.
- [9] 刘洪涛, 鲍晓军, 谢颖, 等. 润滑油基础油非加氢脱氮技术研究开发进展[J]. 润滑油, 2002, 17(1): 34-38.
- [10] Kodera Y, Ukegawa K, Mito Y, et al. Solvent extraction of nitrogen compounds from coal liquids[J]. Fuel, 1991, 70: 765-769.

Study on furfural refining adding denitrogenation agents

KANG Shun-ji¹, SHI Guo-fang², TAN Xu-gao¹, LIU Xiao-feng¹, SHEN Xi-zhou^{1*}

(1. School of Chemical Engineering and pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Jingzhou Institute of Technology, Jingzhou 434100, China)

Abstract: The research of furfural refining adding denitrogenation agents by the method of combining physical extraction and chemical reaction has been done. The influence of different factors such as concentration of denitrogenation agents, solvent/oil ratio, refining temperature and settling time on the effect of the basic nitrogen removal rate and the residual of denitrogenation agents in the oil is investigated. The results indicate that the basic nitrogen removal rate increases with the concentration of denitrogenation agents and solvent/oil ratio increasing, and the residual of denitrogenation agents increases with the concentration of denitrogenation agents increasing and reduces with the solvent/oil ratio increasing. The basic nitrogen removal rate decreases when refining temperature rises while the residual of denitrogenation agents increases. It is opposite to the settling time.

Key words: furfural refining; denitrogenation; residual of denitrogenation agents

本文编辑:陈晓苹