

钨酸钠与天然土状石墨在高温氩气 氛围中的转化过程

魏霖荫 传秀云[†] 黄杜斌 苏双青 金时运

北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871; [†] 通信作者, E-mail: xychuan@pku.edu.cn

摘要 以 Na_2WO_4 为钨源, 天然土状石墨为碳源, 研究二者在高温氩气气氛下的转化过程及规律, 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及电子能谱(EDS)对产物进行分析。结果表明, Na_2WO_4 与石墨的混合样品在氩气气氛下经高温处理, 可以生成不同的碳钨化合物。首先, 石墨与 Na_2WO_4 在接触界面发生还原反应, 将 Na_2WO_4 还原为 $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ 和 $\beta\text{-W}_2\text{C}$; 然后, 随着石墨增多, 当 Na_2WO_4 与石墨的质量比小于 1:1 时, 石墨开始将 $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ 还原为 $\alpha\text{-WC}$, 直至 Na_2WO_4 与石墨的质量比为 1:5 时, 石墨可以将 $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ 完全转化为 $\alpha\text{-WC}$ 。

关键词 石墨; Na_2WO_4 ; WC; 高温处理; X 射线衍射(XRD); 扫描电子显微镜(SEM); 电子能谱(EDS)

中图分类号 P579

Transformation Process of Sodium Tungstate and Natural Graphite in Argon Atmosphere at High Temperature

WEI Linyin, CHUAN Xiuyun[†], HUANG Dubin, SU Shuangqing, JIN Shiyun

School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871; [†] Corresponding author, E-mail: xychuan@pku.edu.cn

Abstract Using sodium tungstate as tungsten source, natural soil shaped graphite as carbon source, an experiment is provided for researching the transformation process and rules of them in argon atmosphere at high temperature. The final products are studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), etc. The result shows that the mixed samples of sodium tungstate and graphite can generate different tungsten carbon compounds in an argon atmosphere with heat treatment. First, reduction reaction occurs between mixed graphite and sodium tungstate dihydrate at the reaction interface, reducing sodium tungstate dihydrate to $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ and $\beta\text{-W}_2\text{C}$. Second, when the mass ratio of Na_2WO_4 :C is less than 1:1, reduction of $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ to $\alpha\text{-WC}$ occurs, till the mass ratio was 1:5, and $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ can be reduced to $\alpha\text{-WC}$ completely.

Key words graphite; sodium tungstate; tungsten carbide; high-temperature treatment; XRD; SEM; EDS

WC 具有熔点高、硬度大、耐磨性好等特性, 可以作为硬质合金的硬质相原料^[1], 也可以利用 WC 涂层技术, 增强复合材料的力学性能和耐磨性能^[2]。此外, WC 具有与金属铂相似的催化性能, 在电极反应中具有广泛的应用价值^[3], 是复合材料及电化学领域的研究热点。制备 WC 的方法主要有喷雾转换法^[4]、机械合金化法^[5]、直接还原碳化

法^[6]、溶胶凝胶法^[7]、气相反应法^[8-10]及等离子体法等^[11]。采用直接还原碳化法制备 WC 的优点在于, 在真空气氛下直接还原碳化, 不仅提高了 WC 粉末的生产效率^[12], 而且避免了传统方法中水蒸气的产生, 从而抑制含钨气态水化物的合成^[6]。罗崇玲等^[6]以 WO_3 为钨源, 炭黑为碳源, 在 1000~1100℃ 条件下, 利用直接碳化法制得 WC 和过量

国家自然科学基金(51274015)、国土资源部钨矿资源勘查与开发信息监测与分析项目(13GS03-01)、国家重点基础研究发展计划(2014CB846000)和北京大学开放测试基金(0000012321)资助

收稿日期: 2015-06-17; 修回日期: 2015-09-14; 网络出版日期: 2016-06-01

碳的中间产物。Keller 等^[13]利用 2-甲基戊烷、*n*-乙烷和甲基环戊烷,在 H₂ 和 CH₄ 混合气流中 850℃ 直接碳化 WO₃ 制取 WC。Na₂WO₄ 是制备 WO₃ 的前驱体,成本低廉,易于制备。石墨是我国的优势矿产资源,占世界储量的 42.31%^[14]。本研究以 Na₂WO₄ 为钨源,湖南郴州天然土状石墨为碳源,利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及电子能谱(EDS)等技术,研究二者在高温氩气氛围下的转化过程及规律,对进一步拓展 WC 的制备原料及方法具有重要意义。

1 实验原料与研究方法

1.1 实验原料

湖南郴州土状石墨为微晶石墨^[15],含固定碳 80%,粒度 200 目。Na₂WO₄·2H₂O 分子量为 329.85,生产标准号:Q/CYDZ235-2005,AR(分析纯),国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 仪器

XRD 分析使用 DMAX-2400 型 X 射线衍射仪(日本理学公司),其测定条件为:Cu 靶,扫描波长 0.15406 nm,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描步宽 0.02°,狭缝系统,DS=SS=1/2°,RS=0.3 mm,扫描速度 8°/min。

SEM 和 EDS 分析使用 FEI NanoSEM 430 高分辨率场发射扫描电子显微镜,测试条件:电子枪加速电压为 0.2~30 kV,连续可调;高真空模式分辨率;电子束为 1.0 nm 时加速电压为 15 kV,电子束为 1.6 nm 时加速电压为 1 kV。

1.3 实验流程

将 Na₂WO₄·2H₂O 晶体置于干燥箱内 110℃ 烘干 24 小时,脱去结晶水成为 Na₂WO₄。配制 HCl 和 HF 混合溶液,HCl:HF(体积比)为 1.5。称取一定质量的石墨原样,倒入塑料烧杯中,加入 20 mL 混合酸溶液,将烧杯口封好,在 90℃ 的温度下搅拌 24 小时。反应完成后过滤,并反复清洗过滤出固体。由图 1 得知,经过酸洗的石墨已将杂质石英和钙铝榴石去除。

将 Na₂WO₄ 与酸洗过后的石墨样品分别按质量比 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 混合并搅拌后放入管式炉中,在氩气氛围下,以 10°/min 的升温速率加热至 900℃^[16],并保温 12 小时,冷却后将粉末取出,分别编号为 GN6, GN5, GN4, GN3, GN2, NG1, NG2, NG3, NG4, NG5, NG6。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试结果与讨论

为探讨不同质量比的石墨和 Na₂WO₄ 在 900℃,氩气氛围下高温处理 12 小时后产物的矿物相变化,通过 XRD 检测,分析特征谱线对应的矿物,据此判断 Na₂WO₄ 与石墨反应的产物和 WC 的赋存形式,分析结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出:Na₂WO₄ 与石墨的质量比高于 4:1 时,主要产物为 α-W₂C (2θ=34.359°, *d* = 2.6079 Å; 2θ = 38.059°, *d* = 2.3624 Å; 2θ = 39.439°, *d* = 2.2829 Å)、β-W₂C (2θ=34.318°, *d* = 2.6109 Å; 2θ = 38.025°, *d* = 2.3644 Å; 2θ = 39.402°, *d* = 2.2850 Å)

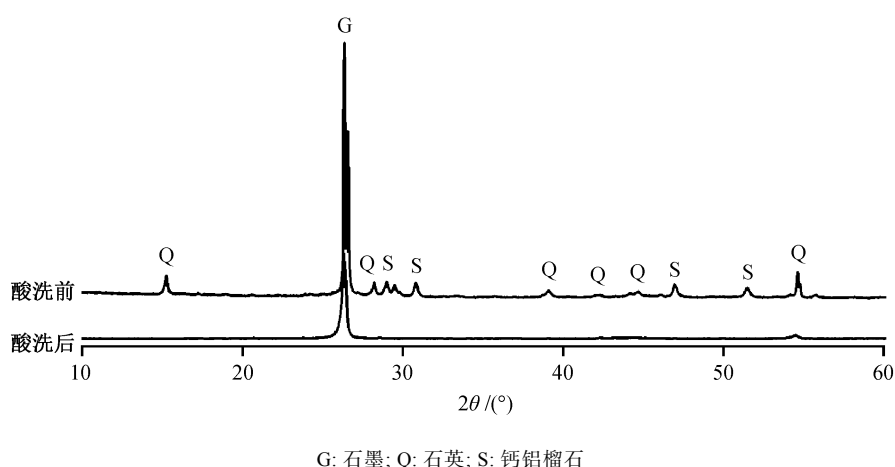


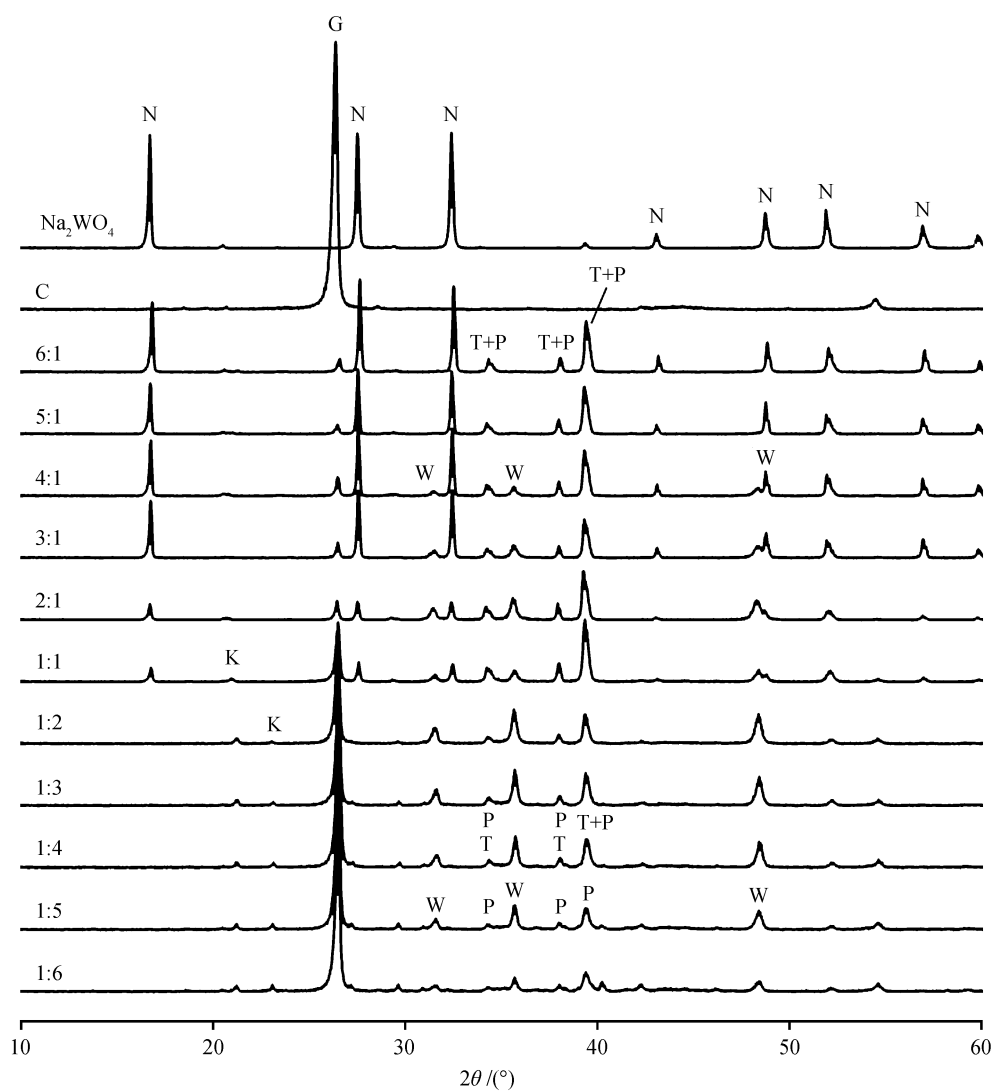
图 1 酸洗前后天然土状石墨的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of graphite before and after acidification treatment

及多余的 Na_2WO_4 ; Na_2WO_4 与石墨质量比介于 4:1~1:1 之间时, 主要产物为 $\alpha\text{-WC}$ ($2\theta=31.382^\circ$, $d=2.8482\text{\AA}$; $2\theta=35.598^\circ$, $d=2.5199\text{\AA}$; $2\theta=48.260^\circ$, $d=1.8842\text{\AA}$)、 $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ 和 $\beta\text{-W}_2\text{C}$, 同时存在多余的未被充分还原的 Na_2WO_4 ; Na_2WO_4 与石墨的质量比介于 1:2~1:4 之间时, 主要产物为 $\alpha\text{-WC}$, $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ 和 $\beta\text{-W}_2\text{C}$; 当质量比高于 1:5 时, $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ 消失。此外, 当 Na_2WO_4 与石墨的质量比高于 1:1 时, Na_2WO_4 的物相消失, 并且在衍射图上 2θ 介于 $20^\circ\sim 25^\circ$ 之间出现电木的衍射峰。由于电木是石墨的同素异形体, 所以推断在石墨严重过量的条件下, 除与 Na_2WO_4 发生还原反应外, 多余的石墨由于自身受热而生成同素异形体。

利用 unicell 晶胞参数精修软件, 对 $\alpha\text{-WC}$, $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ 和 $\beta\text{-W}_2\text{C}$ 的特征衍射峰进行精修。由于各组样品中 $\beta\text{-W}_2\text{C}$ 晶胞参数精修数值均与标准值非常接近, 所以只列出部分样品的晶胞参数精修数据。从表 1~3 所列数据可以看出, 与标准 PDF 卡片的参数对比, 样品的晶胞参数误差在允许的范围内, 且 $\alpha\text{-WC}$ 为六方晶系, $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ 为立方晶系, $\beta\text{-W}_2\text{C}$ 为正交晶系。

当 Na_2WO_4 与石墨的质量比大于 1:2 (样品 NG1, GN2, GN3, GN4, GN5 和 GN6) 时, 有 Na_2WO_4 的结晶相, 同时 $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ 和 $\beta\text{-W}_2\text{C}$ 的衍射峰较强。但是, 当 Na_2WO_4 与石墨的质量比大于 4:1 (样品 GN5 和 GN6) 时, 无 $\alpha\text{-WC}$ 相生成, 这可能由于石墨将过量



N: Na_2WO_4 ; G: 石墨; W: $\alpha\text{-WC}$; T: $\alpha\text{-W}_2\text{C}$; P: $\beta\text{-W}_2\text{C}$; K: 电木

图 2 不同质量比产物的 X 射线衍射谱图

Fig. 2 XRD patterns of products at different mass ratio

表 1 样品晶胞参数精修结果与标准值 α -WC 对比

Table 1 Comparison of cell parameters between the samples and the standard Tungsten Carbide (α -WC)

样品编号	晶胞参数		
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
GN4	2.9017	2.8269	20.6132
GN3	2.9050	2.8338	20.7111
GN2	2.9057	2.8354	20.7321
NG1	2.9025	2.8285	20.6364
NG2	2.9028	2.8294	20.6466
NG3	2.9100	2.8297	20.7522
NG4	2.9025	2.8334	20.6720
NG5	2.9020	2.8336	20.6671
NG6	2.9019	2.8337	20.6655
α -WC*	2.9063	2.9063	20.8000

注: *标准 α -WC, PDF 卡片号为 51-0939, 六方晶系, 空间群为 P-6m2 (187), 数据来源于国际衍射数据中心(ICDD)。

表 2 样品晶胞参数精修结果和标准值 α -W₂C 对比

Table 2 Comparison of cell parameters between the samples and the standard Tungsten Carbide (α -W₂C)

样品编号	晶胞参数		
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
GN6	2.9981	4.7286	36.8084
GN5	3.0016	4.7336	36.9334
GN4	2.9994	4.7317	36.8639
GN3	3.0015	4.7342	36.9356
GN2	3.0016	4.7359	36.9511
NG1	3.0012	4.7352	26.9363
NG2	3.0019	4.7347	36.9502
NG3	3.0010	4.7332	36.9160
NG4	3.0004	4.7337	36.9042
α -W ₂ C*	2.9970	4.7279	36.8000

注: *标准 α -W₂C, PDF 卡片号为 35-0776, 六方晶系, 空间群为 P-3m1 (164), 数据来源于国际衍射数据中心(ICDD)。

的 Na₂WO₄ 还原为 W₂C 后, 没有足够的石墨可以继续将 W₂C 还原为 WC^[17]。当 Na₂WO₄ 与石墨的质量比低于 1:1 (样品 NG6, NG5, NG4, NG3 和 NG2) 时, 无 Na₂WO₄ 的结晶相, 说明 Na₂WO₄ 已经完全反

表 3 样品晶胞参数精修结果和标准值 β -W₂C 对比

Table 3 Comparison of cell parameters between the samples and the standard Tungsten Carbide (β -W₂C)

样品编号	晶胞参数			
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
GN6	4.7210	6.0300	5.1799	147.4594
GN4	4.7213	6.0285	5.1800	147.4597
GN2	4.7220	6.0297	5.1786	147.4602
GN1	4.7212	6.0316	5.1796	147.4599
NG2	4.7209	6.0299	5.1793	147.4588
NG4	4.7215	6.0300	5.1799	147.4598
NG6	4.7210	6.0299	5.1800	147.4591
β -W ₂ C*	4.7210	6.0300	5.1800	147.4600

注: *标准 β -W₂C, PDF 卡片号为 65-8829, 正交晶系, 空间群为 Pbcn (60), 数据来源于国际衍射数据中心(ICDD)。

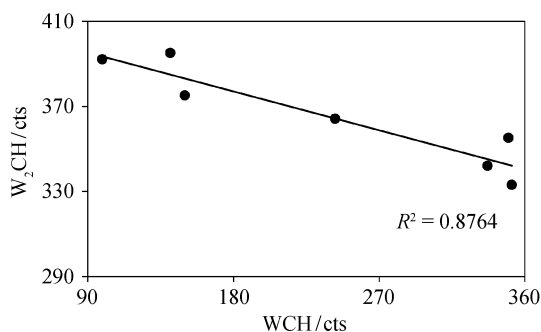
应; 同时 α -WC 的衍射峰明显增强, 说明石墨将 Na₂WO₄ 完全还原为 W₂C 后, 继续将部分 W₂C 还原为 α -WC。 α -W₂C 相在 Na₂WO₄ 与石墨的质量比小于等于 1:5 (样品 NG6 和 NG5) 时消失, 说明此时 α -W₂C 已全部转化成 α -WC。在改变质量比的过程中, 可以看出 β -W₂C 的结晶程度不随 Na₂WO₄ 与石墨质量比的变化而变化, 也不随 α -WC 结晶程度的增强而变化, 所以 α -WC 是由 α -W₂C 经石墨继续还原得到的。

上述结果表明, α -WC 的结晶程度随着 Na₂WO₄ 与石墨质量比的减小而逐渐增强, α -W₂C 的结晶程度随着 Na₂WO₄ 与石墨质量比的减小而逐渐减弱, 这反映还原碳化过程中 α -W₂C 可以被还原成 α -WC, 即 α -W₂C $\rightarrow\alpha$ -WC。

基于 XRD 分析结果, 对样品中 α -WC 和 α -W₂C 的结晶强度进行相关度验证。相关系数能够准确地描述变量间的相关程度, 最常用的是皮尔逊相关系数, 其数学表达式^[18]为

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}},$$

其中, x 和 y 为两个变量, $(x_i, y_i)(i = 1, 2, \dots, n)$ 为两变量的 n 对观察值, \bar{x} 和 \bar{y} 分别为 n 个观察值的均值。 R 与 x 和 y 的变异程度、度量单位及 n 的大小均无关。 R^2 表示两变量间的相关程度, 其值越大表



WCH 表示 α -WC 的结晶强度, W_2CH 表示 α - W_2C 的结晶强度, cts 为 XRD 拟合分析的强度单位

图 3 α -WC 与 α - W_2C 结晶强度的关系

Fig. 3 Relationship of crystal intensity between α -WC and α - W_2C

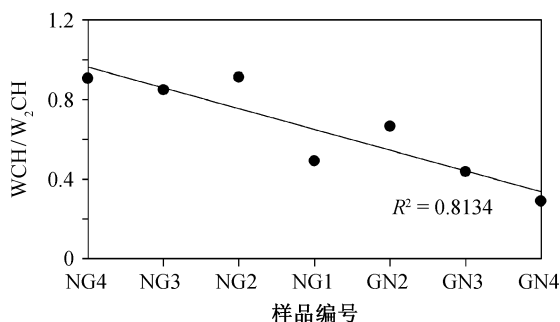


图 4 不同质量比产物的 α -WC 和 α - W_2C 结晶强度比值的关系

Fig. 4 α -WC and α - W_2C crystal intensity ratio at different mass ratio

示相关度越高。图 3 中 R^2 为 0.8764, 说明 α -WC 与 α - W_2C 的结晶强度之间具有相关性。图 4 表示产物结晶强度的比值随反应物质量比的变化关系, 横坐标样品编号从左至右可以依次表示为 Na_2WO_4 与石墨质量比的逐渐增强, 随着 Na_2WO_4 与石墨质量比的增强, 产物 α -WC 和 α - W_2C 结晶度的比值逐渐减小, 进一步印证了 XRD 图谱分析得出的随着石墨含量的增多, α - W_2C 逐渐被还原成 α -WC 这一结论。

2.2 SEM 和 EDS 测试结果与讨论

为了定性地判断碳化钨的形成过程, 我们未对生成产物进行提纯处理, 选择同时含有实验原料 (Na_2WO_4 和石墨) 及相对单一产物的样品进行 SEM 及 EDS 分析, 结果见图 5。满足要求的样品为 GN5, XRD 分析显示其含有石墨、 Na_2WO_4 和 W_2C 。

从图 5(a)可以看出, 由于 Na_2WO_4 导电性较弱,

所以在 SEM 图像中呈现明暗相间的形貌。同时, 黑色片状结构的物质和亮白色片状结构的物质分别为石墨和 W_2C , 其中, 样品 GN5 中 Na_2WO_4 和石墨的形貌与纯 Na_2WO_4 (图 5(c)) 和石墨 (图 5(d)) 的形貌一致。对图 5(b) 中 A 点和 B 点进行 EDS 分析, 对比两点中 C, O, Na 和 W 元素的原子质量比可以知道, A 点有 W_2C 生成, 而 B 点主要为石墨和 Na_2WO_4 。EDS 分析的原理是入射电子使内层电子激发而产生特征 X 射线图谱, 入射电子可以激发一定深度的电子, 因该样品未进行分离提纯处理, 所以能谱分析所确定的物质为呈层状分布的混合物, A 点为 Na_2WO_4 、石墨和 W_2C , B 点为 Na_2WO_4 和石墨。

从 SEM 和 EDS 分析结果可以知道, 在石墨与 Na_2WO_4 的接触界面上, 石墨逐步将 Na_2WO_4 还原, 生成 W_2C , 这与 XRD 分析结果确定的石墨先将 Na_2WO_4 还原成为 W_2C 形成相互印证的关系。 W_2C 以两种形式存在: α - W_2C 和 β - W_2C 。上述结果与 Welham^[17] 得出的制备碳化钨的碳化过程相一致。Welham^[17] 认为在利用白钨矿 ($CaWO_4$) 和碳粉制备 WC 的过程中, 白钨矿石第一步被还原为 W_2C 和 Ca_3WO_6 , 第二步 Ca_3WO_6 继续被还原为 W_2C ; W_2C 会分解成 W 和 WC, 或碳化成为 WC。

3 结论

1) Na_2WO_4 和石墨的混合样品在氩气气氛下高温处理, 可以生成不同的碳钨化合物。当 $m(Na_2WO_4):m(C) = 6:1 \sim 5:1$ 时, α - W_2C 和 β - W_2C 共存; 当 $m(Na_2WO_4):m(C) = 4:1 \sim 1:4$ 时, α -WC, α - W_2C 和 β - W_2C 三者共存; 当 $m(Na_2WO_4):m(C) = 1:5 \sim 1:6$ 时, α -WC 和 β - W_2C 共存。

2) Na_2WO_4 与湖南郴州天然土状石墨的反应过程可以分为两步: 首先, 石墨与 Na_2WO_4 颗粒在接触界面上发生还原反应, 生成 α - W_2C 和 β - W_2C ; 然后, 随着石墨的增多, α - W_2C 减少, α -WC 逐步生成, 最终 α - W_2C 完全消失。对比 α -WC 与 α - W_2C 的结晶强度, 可知二者具有相关性, 且相关系数达到 0.8134。在石墨足够过量的条件下, 表面的 α - W_2C 可以转变为 α -WC, 并最终完全转化成 α -WC。

致谢 感谢北京大学化学与工程学院廖复辉老师和北京大学物理学院电子显微镜实验室朱瑞老师对研究工作的帮助。

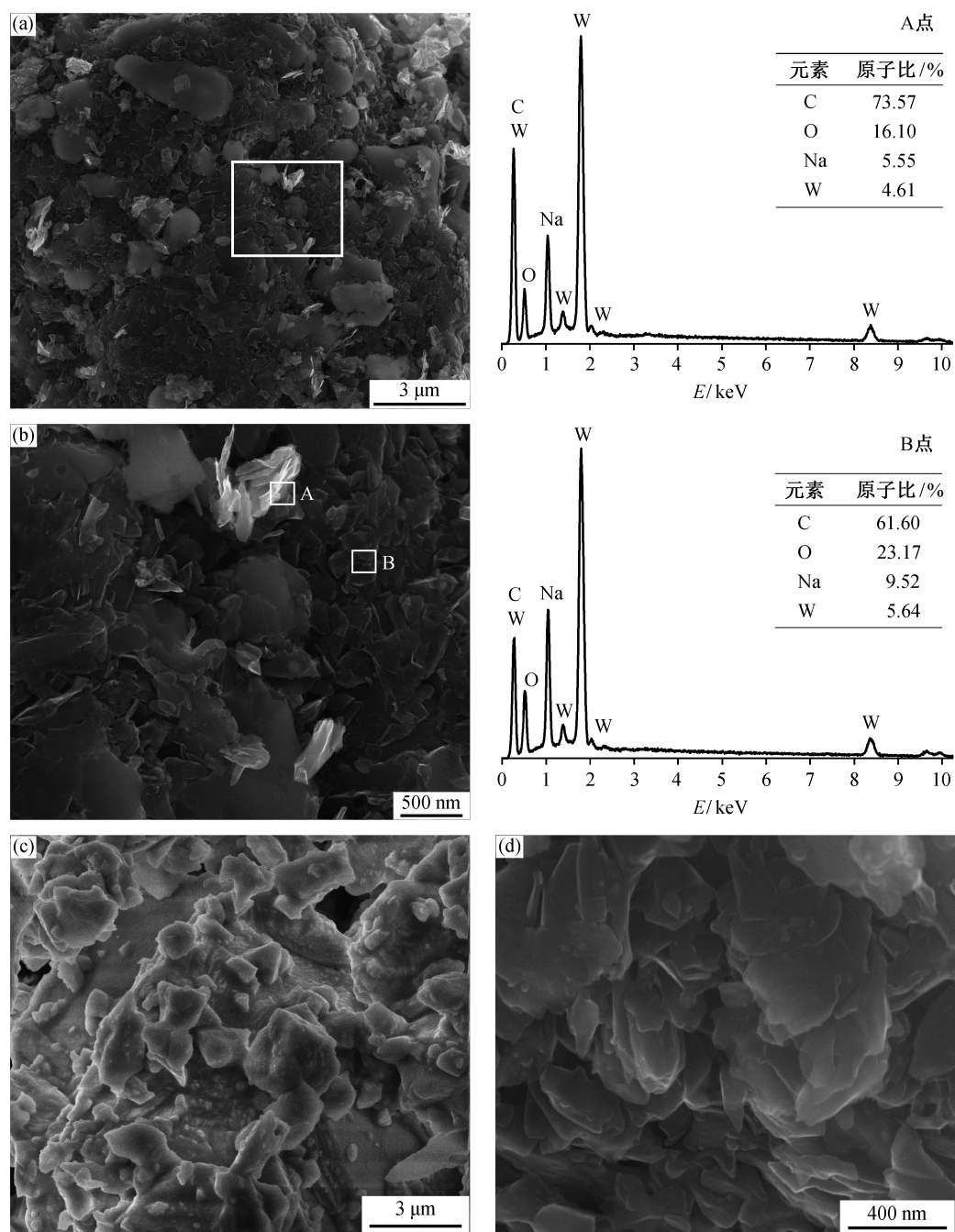


图 5 样品 GN5 (a)、Na₂WO₄ (c) 和石墨 (d) 的 SEM 图像及 (b) 中 A 和 B 点的 EDS 图谱 ((b) 为 (a) 中框选区域)
Fig. 5 SEM image of sample GN5 (a), Na₂WO₄ (c) and graphite (d) and EDS spectra of points A and B of (b) ((b) is the square area of (a))

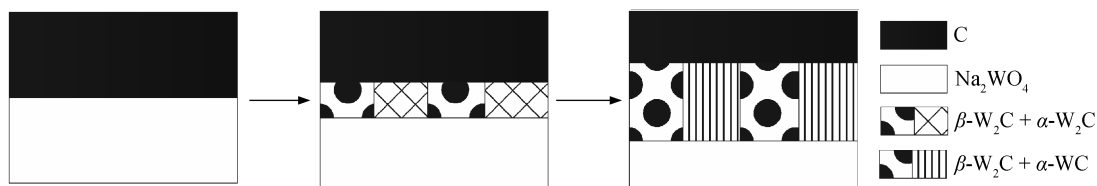


图 6 石墨与钨源接触界面反应示意图
Fig.6 Contact interface reaction of graphite and tungsten source

参考文献

- [1] 张忠健, 龙坚战. 碳化钨/金属间化合物硬质合金的研究进展. 硬质合金, 2012(6): 378-386
- [2] 任莹, 王晓燕, 陈小凡. 钨粉与碳化硅为原料制备碳化钨陶瓷涂层的组织及耐磨性研究. 陶瓷, 2013(4): 24-27
- [3] Levy R B, Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. Science, 1973, 181: 547-549
- [4] Shao G, Guo J, Xie J, et al. The preparation of $\text{CoWO}_4/\text{WO}_3$ nanocomposite powder. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, Sci Ed, 2004, 19(2): 1-3
- [5] 柳林, 李兵, 丁星兆, 等. 机械合金化法制备超高熔点金属碳化物纳米材料. 科学通报, 1994(5): 471-474
- [6] 罗崇玲, 易茂中, 谭兴龙, 等. 新型直接碳化法制备超细 WC 粉及其烧结体的结构与性能. 粉末冶金技术, 2007(4): 243-246
- [7] 熊仁金, 周大利, 胡驰, 等. 溶胶凝胶-原位碳化法制备纳米碳化钨及 Pt/WC 复合催化性能. 中国科技论文在线, 2011, 6(2): 125-130
- [8] 钟海云, 李荐, 戴艳阳, 等. 纳米碳化钨粉的研究及应用开发动态. 稀有金属与硬质合金, 2001(2): 44-48
- [9] 李继刚, 吴希俊, 谭洪波, 等. 纳米碳化钨粉的制备及其热稳定性研究. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(7): 736-739
- [10] Gao L, Kear B H. Synthesis of nanophase WC powder by a displacement reaction process. Nanostructured Materials, 1997, 9: 205-208
- [11] 高勇, 唐振方, 黄景清, 等. 纳米 WC-Co 复合材料制备及其烧结过程. 硬质合金, 2000, 17(1): 18-20
- [12] 徐志花, 马淳安, 甘永平. 超细碳化钨及其复合粉末的制备. 化学通报, 2003(8): 544-548
- [13] Keller V, Wehrer P, Garin F, et al. Catalytic activity of bulk tungsten carbides for alkane reforming. 2. Catalytic activity of tungsten carbides modified by oxygen. Journal of Catalysis, 1997, 166(2): 125-135
- [14] 高天明, 陈其慎, 于汶加, 等. 中国天然石墨未来需求与发展展望. 资源科学, 2015, 37(5): 1059-1067
- [15] 梁雄, 李亚伟, 张雨, 等. 提纯土状石墨对铝碳材料显微结构和力学性能的影响. 硅酸盐学报, 2014, 42(3): 357-365
- [16] 刘士军, 陈启元, 张平民, 等. 仲钨酸钠的热分解研究. 物理化学学报, 1998, 14(9): 821-825
- [17] Welham N J. Novel route to submicrometer tungsten carbide. Aiche Journal, 2000, 46(1): 68-71
- [18] Pearson K. Notices respecting new books. Tables for statisticians and biometricians. Philosophical Magazine, 1916, 31: 493-495