



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102489714 A

(43) 申请公布日 2012.06.13

(21) 申请号 201110407961.0

(22) 申请日 2011.12.09

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 包小倩 辛延君 罗骥 高学绪
郭志猛

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理
有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

B22F 9/22(2006.01)

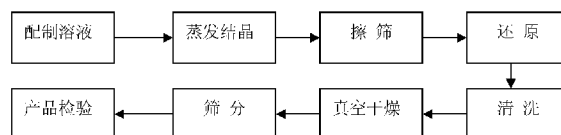
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种生产超粗钨粉的方法

(57) 摘要

本发明属于粉末冶金技术领域,特别是提供了一种生产超粗钨粉的方法。其特征是以湿法冶炼钨的中间产品钨酸钠和钨酸铵溶液为原料,将两种溶液按一定比例混合,通过加热蒸发浓缩和干燥得到前驱体,在前驱体中加入一定比例的细钨粉返回料,在管式炉中进行氢气还原,然后借助超声波水洗去除钠离子,过滤后用工业酒精脱水,最后进行真空干燥和筛分获得超粗钨粉,筛分出的细的钨粉返回原料循环利用。本发明工艺设备简单,还原温度低,还原时间短,生产效率高,成本低,可以制备粒度为 $60 \sim 150 \mu\text{m}$ 的超粗钨粉,结晶完整、近似球形、成形性好,纯度高。



1. 一种生产超粗钨粉的方法,其特征是:

工艺步骤为:

- a. 按一定比例配制钨酸钠和钨酸铵混合溶液,钨酸钠与钨酸铵的摩尔比在 1:100 ~ 1:40 之间;
- b. 将配制的溶液加热至沸腾,当体积蒸发掉 80% ~ 90% 时,停止加热,将其送入远红外烘箱,在 120 ~ 150°C 干燥 2 ~ 10h,得到仲钨酸铵和钨酸钠结晶混合物的前驱体;
- c. 将前驱体擦筛,制成 -80 目的粉末,再加入占前驱体质量的 10% ~ 20% 的细钨粉返回料,用 V 型混料机混合 2h;
- d. 在管式还原炉内通入氢气进行还原,得到超粗钨粉,超粗钨粉的粒径为 60 ~ 150 μm ,还原温度为 800 ~ 1000°C,还原时间为 1 ~ 2h,氢气截面流量为 0.01 ~ 0.1L/min $\cdot\text{cm}^2$;
- e. 将还原得到的超粗钨粉在超声波槽中用去离子水进行清洗,过滤,用工业酒精脱水,然后在真空干燥箱中 80°C 干燥 1 ~ 2h,最后进行筛分,筛分出的细的钨粉返回原料循环利用。

一种生产超粗钨粉的方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金技术领域,特别是提供了一种生产超粗钨粉的方法。

背景技术

[0002] 钨以纯金属和合金形式在现代科学技术中得到广泛应用,其中最重要的是用在钢铁的合金剂、钨基高比重合金、碳化钨基硬质合金和高温合金中。超粗钨粉用于制备高韧性高比重合金,例如:石油射孔弹、重装甲穿甲弹、反弹导导弹及防辐射材料等。超粗钨粉也是制备超粗碳化钨的原料,主要用于制备粗晶、超粗晶硬质合金,提高硬质合金的韧性,用于石油钻探用钻头、矿业开采、隧道掘进;也可应用于硬面涂层的喷涂、喷焊等。

[0003] 钨熔点高,只能采取粉末冶金的方法生产,即通过还原钨氧化物或仲钨酸铵(APT)得到钨粉,然后制成金属钨及钨合金制品。由于钨本身的性质,还原钨氧化物或仲钨酸铵得到的钨粉粒度范围一般都在 $2 \sim 5 \mu\text{m}$,很难得到超粗钨粉。

[0004] 制备超粗钨粉的传统方法为提高还原温度,在二带钼丝炉中 1200°C 左右的高温下用氢气还原氧化钨粉,所生产的钨粉粒度只能达到 $7 \sim 15 \mu\text{m}$ 。专利CN101664809A《一种均匀粗晶粒钨粉及碳化钨粉末的制备方法》公开的方法是以钨的氧化物粉末,或者钨的氧化物粉末和钨粉的混合物作为原料,还原时向还原炉内送入一定量的水蒸气和氢气的混合气,控制两者的分压比 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 为 $0.1 \sim 1.64$,于 $900 \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 还原 $3 \sim 50\text{h}$,得到的钨粉粒度为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 。这种方法的原理是依靠水与氧化钨作用加速氧化钨挥发沉积,得到粗钨粉。另有将 WO_3 粉和原始钨粉送入沸腾炉底部,通入氢气,制成钨沸腾层,卤化物蒸汽由沸腾炉上部通入,在给定的温度下 WO_3 被 H_2 还原成钨粉,并沉积在原始的钨粉上,使原始钨粉逐渐粗化,用这种方法可制取粒度大于 $40 \mu\text{m}$ 的粗钨粉。

[0005] 在20世纪80年代中期开始兴起向氧化钨中掺锂、钠、钾等碱金属盐的中温还原法,通过碱金属与氧化钨作用加速氧化钨还原过程中的挥发沉积速率,致使钨粉粒度在较低的温度下得以长大。英国的约翰·布朗公司采用在APT中加入钠盐,然后在较高的温度下还原,可得粒度 $> 10 \mu\text{m}$ 的粗晶钨粉。孙宝琦等人研究了三氧化钨氢还原时碱金属元素引起的钨粉超常规粗化现象,以三氧化钨为原料,向三氧化钨中掺杂锂、钠、钾等化合物,可以促进钨粉粗化。

[0006] 现有的制备超粗钨粉的方法缺点在于:还原时间较长,工艺控制难度大,能源消耗较高,成本也较高,制备 $100 \mu\text{m}$ 以上的超粗钨粉还很困难。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种低成本制备超粗钨粉的方法,以克服现有技术当中制备超粗钨粉还原时间长、工艺控制难度大、能源消耗高、成本高的缺陷。

[0008] 本发明的具体实施步骤为:

- 1、按一定比例配制钨酸钠和钨酸铵混合溶液,钨酸钠与钨酸铵的摩尔比在 $1:100 \sim 1:40$ 之间。

[0009] 2、将配制的溶液加热至沸腾,当体积蒸发掉 80% ~ 90% 时,停止加热,将其送入远红外烘箱,在 120 ~ 150℃ 干燥 2 ~ 10h。得到仲钨酸铵和钨酸钠结晶混合物的前驱体。

[0010] 3、将前驱体擦筛,制成 -80 目的粉末,再加入占前驱体质量的 10% ~ 20% 的细钨粉返回料,用 V 型混料机混合 2h。

[0011] 4、在管式还原炉内通入氢气进行还原,得到超粗钨粉,超粗钨粉的粒径为 60 ~ 150 μm ,还原温度为 800 ~ 1000℃,还原时间为 1 ~ 2h,氢气截面流量为 0.01 ~ 0.1L/min $\cdot\text{cm}^2$ 。

[0012] 5、将还原得到的超粗钨粉在超声波槽中用去离子水进行清洗,过滤,用工业酒精脱水,然后在真空干燥箱中 80℃ 干燥 1 ~ 2h,最后进行筛分,筛分出的细的钨粉返回原料循环利用。

[0013] 6、产品检验(可根据用户要求确定检测项目)。

[0014] 本发明的内容可简述为:以湿法冶炼钨的中间产品钨酸钠和钨酸铵溶液为原料,将两种溶液按一定比例混合,通过加热蒸发浓缩和干燥得到仲钨酸铵和钨酸钠结晶混合物的前驱体(如附图 2 所示),在前驱体中加入一定比例的细钨粉返回料,在管式炉中进行氢气还原得到超粗钨粉,然后借助超声波水洗去除钠离子,过滤后用工业酒精脱水,最后进行真空干燥和筛分,筛分出的细的钨粉返回原料循环利用。通过调整钨酸钠与钨酸铵配比、还原温度、时间及氢气截面流量等工艺参数,可以制备粒度为 60 ~ 150 μm 的超粗钨粉(如附图 3,4 所示)。

[0015] 本发明的原理:前驱体在氢还原过程中形成极易挥发的 $\text{Na}_x\text{W}_y\text{O}$,进入气相被氢还原生成钨,沉积在已还原好的钨粉颗粒表面上,使钨颗粒快速长大。本发明的创新之处在于钠离子在液相浓缩结晶得到的前驱体中分布非常均匀,能有效发挥钠离子促进钨粉长大的作用,因此可以在较低的温度、较短时间内得到超粗钨粉。此外,湿法冶炼钨的过程为一般是钨矿首先通过“碱煮”得到的是钨酸钠溶液,然后再转变为钨酸铵溶液,最后得到仲钨酸铵(APT),再经过煅烧得到氧化钨,本发明使用的原料——钨酸钠溶液和钨酸铵溶液均为冶炼过程中的中间产品,较传统的氧化钨中掺锂、钠、钾等碱金属盐的方法更为简便,生产成本更低。在常规钨粉制备工艺技术的基础上,不需要增加高温还原炉等特殊设备,就能实现超粗钨粉的生产。

[0016] 本发明的优点:

1、制备出的钨粉近似球形、表面光泽度好、成形性好、纯度高、粒度粗(最大粒度可达 150 μm)。

[0017] 2、还原温度低,时间短,生产效率高,成本低;

3、设备简单、投资少、市场广阔,适合于中小企业快速投产。

附图说明

[0018] 图 1 本发明的制备工艺流程图;

图 2 前驱体 SEM 照片;

图 3 平均粒径为 60 μm 的超粗钨粉 SEM 照片;

图 4 平均粒径为 150 μm 的超粗钨粉 SEM 照片。

具体实施方式

[0019] 实施例 1:制备平均粒径为 $60\ \mu\text{m}$ 的超粗钨粉应按下列步骤完成(制备出的钨粉 SEM 照片如图 3 所示):

1、配制钨酸钠和钨酸铵混合溶液,钨酸钠与钨酸铵的摩尔比为 1:100。

[0020] 2、将配制的溶液加热至沸腾,当体积蒸发掉 80%~90% 时,停止加热,将其送入远红外烘箱,在 120°C 干燥 10h。得到仲钨酸铵和钨酸钠结晶混合物的前驱体。

[0021] 3、将前驱体擦筛,制成 -80 目的粉末,加入 10% 质量分数的细钨粉返回料,用 V 型混料机混合 2h。

[0022] 4、在管式还原炉内通入氢气进行还原,还原温度为 800°C ,还原时间为 1h,氢气截面流量为 $0.1\text{L}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 。

[0023] 5、将还原得到的超粗钨粉在超声波槽中用去离子水进行清洗,过滤,用工业酒精脱水,然后在真空干燥箱中 80°C 干燥 2h,最后进行筛分,筛分出的细的钨粉返回原料循环利用。

[0024] 6、产品检验。

[0025]

实施例 2:制备平均粒径为 $150\ \mu\text{m}$ 的超粗钨粉应按下列步骤完成(制备的钨粉 SEM 照片如图 4 所示):

1、配制钨酸钠和钨酸铵混合溶液,其钨酸钠与钨酸铵的摩尔比为 1:40。

[0026] 2、将配制的溶液加热至沸腾,当体积蒸发掉 80%~90% 时,停止加热,将其送入远红外烘箱,在 150°C 干燥 2h。得到仲钨酸铵和钨酸钠结晶混合物的前驱体。

[0027] 3、将前驱体擦筛,制成 -80 目的粉末,加入 20% 质量分数的细钨粉返回料,用 V 型混料机混合 2h。

[0028] 4、在管式还原炉内通入氢气进行还原,还原温度为 1000°C ,还原时间为 2h,氢气截面流量为 $0.01\text{L}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 。

[0029] 5、将还原得到的超粗钨粉在超声波槽中用去离子水进行清洗,过滤,用工业酒精脱水,然后在真空干燥箱中 80°C 干燥 1~2h,最后进行筛分,筛分出的细的钨粉返回原料循环利用。

[0030] 6、产品检验。

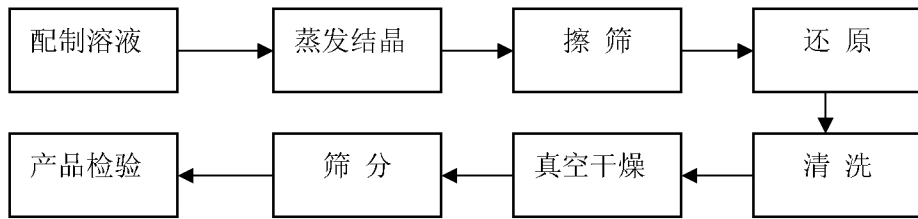


图 1

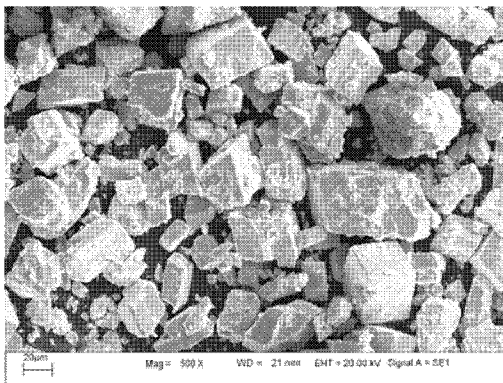


图 2

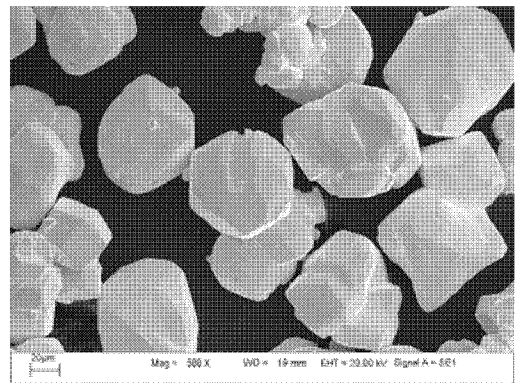


图 3

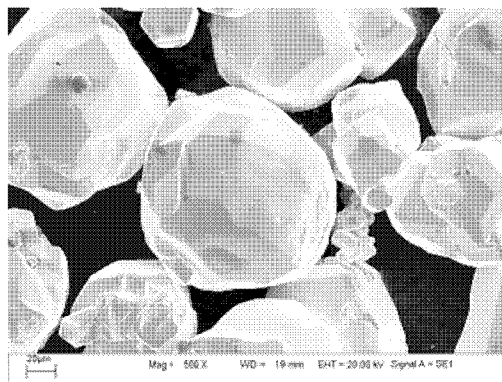


图 4