



一種砷摻雜仲鎢酸銨或偏鎢酸銨製備納米鎢粉的方法

CN 103978224 B

摘要

一種砷摻雜仲鎢酸銨或偏鎢酸銨製備納米鎢粉的方法,將仲鎢酸銨或偏鎢酸銨加入到單質砷的硝酸溶液中,原料中砷的含量為 0.1~5wt%;攪拌均勻後,烘乾,經研磨後制得砷摻雜前驅體複合粉末;將砷摻雜前驅體複合粉末置於箱式電阻爐中,在空氣氣氛下 580~620°C 焙燒,保溫 2~3h,製備出黃色三氧化鎢粉末;將黃色三氧化鎢粉末放入管式氣氛爐中,氫氣下還原,5°C/min 升溫,還原溫度 780~820°C,保溫 3~4h,製備出納米鎢粉。本發明工藝簡單,生產成本低廉,適合工廠批量生產納米鎢粉,製備出的鎢粉分散性好且細微性分佈均勻,其粒徑為 20~150nm。

說明

一種砷摻雜仲鎢酸銨或偏鎢酸銨製備納米鎢粉的方法

技術領域

本發明屬於金屬粉末冶金制粉領域。

背景技術

硬質合金俗稱為“工業牙齒”。納米晶 WC-Co 硬質合金因其特殊的耐磨蝕、高硬度,以及優異的斷裂韌性和抗壓強度被廣泛應用於切削刀具,衝擊工具,耐磨耐蝕零部件等領域。優質納米晶 WC 粉的製備是納米晶 WC-Co 硬質合金製備的關鍵技術。在硬質合金領域,由於 WC 的細微性和細微性分佈直接遺傳於 W 粉,因此 W 粉的細微性和細微性分佈直接影響所生產的 WC 粉的細微性及細微性分佈,而 WC 粉細微性則進一步影響硬質合金製品的性能。因此製備分散性好、細微性分佈均勻的納米 w 粉末是納米晶 WC-Co 硬質合金製備的關鍵技術。

目前,國內外製備納米鎢粉的傳統方法主要是氧化鎢粉還原法,還原方法有氫還原法和碳還原法(一氧化碳或碳作還原劑)兩種。在氧化鎢氫還原過程中生成大量的水蒸氣,而高的水蒸氣濃度不利於鎢粉形核,並會加速氧化鎢粉的“揮發-沉積”機制,強烈促進鎢粉長大;在氧化鎢碳還原製備鎢粉過程中,儘管沒有水蒸氣產生,從而避免了氧化鎢氫態水化物 $WO_2(OH)_2$ 或 $WO_x \cdot H_2O$ 引起的鎢粉顆粒長大,但是碳還原所需高溫也會強烈促進鎢粉長大。因此採用傳統工藝(氧化鎢還原法)製備超細鎢粉,料層應足夠薄,溫度應足夠低,並且通高流量的幹氫,但一般也只能生產平均細微性為 0.6-0.8 μm 的 W 粉,而且普遍存在細微性分佈寬、生產效率低和高成本等問題。而採用添加少量晶粒抑制劑(如 V2O5、Cr2O3 等)方法來製備納米鎢粉,主要是抑制氧化鎢的揮發,從而控制鎢粉長大,但是在隨後的碳化過程中形成的 VC、Cr3C2 會使硬質合金的性能降低。

而隨著納米材料的出現,納米鎢粉的製備新方法也不斷湧現。目前,有關納米鎢粉的製備新方法主要有高能球磨法、氣體蒸發法、等離子體法、自蔓延高溫還原法、熔鹽電解法等。但上述各種製備方法均需特殊工裝設備,且工藝控制難度大,生產成本高,故大都難以獲得成功的工業化應用。



發明內容

本發明的目的是克服現有技術的不足，提供一種砷(As)摻雜仲鎢酸銨(APT)或偏鎢酸銨(AMT)製備納米鎢粉的方法。

本發明的具體製備步驟如下。

(1)砷摻雜仲鎢酸銨或偏鎢酸銨前驅體複合粉末的製備。

首先將一定量的單質砷溶於濃度為 650/『68%硝酸溶液中的，待砷完全溶解後，再將仲鎢酸銨或偏鎢酸銨加入到單質砷的硝酸溶液中，原料中砷的含量為 0.1~5wt%；電動攪拌使原料混合均勻後，置於烘箱內烘乾，烘箱溫度為 70~90℃，時間為 8~10h，經研磨後制得砷摻雜前驅體複合粉末。

(2)砷摻雜前驅體複合粉末焙燒製備黃色三氧化鎢粉末。

將製備的砷摻雜前驅體複合粉末置於箱式電阻爐中，在空氣氣氛下進行焙燒，焙燒溫度為 580~620℃，保溫時間為 2~3h，製備出黃色三氧化鎢粉末。

(3)還原黃色三氧化鎢粉末製備納米鎢粉。

將制得的黃色三氧化鎢粉末放入管式氣氛爐中，通入氫氣進行還原，升溫速率為 5℃/min，還原溫度為 780~820℃，保溫時間為 3~4h，製備出納米鎢粉。

本發明製備納米鎢粉的方法工藝簡單，生產成本低廉，適合工廠批量生產納米鎢粉，製備出的鎢粉分散性好且細微性分佈均勻，其粒徑為 20~150 nm，有效地推進了納米晶 WC-Co 硬質合金的發展與應用。

具體實施方式

實施例 1。

A.按下述品質百分比配料，APT (仲鎢酸銨)為 99.0wt%，As 為 1.0wt%。將 1.0 gAs 溶於 50 ml 品質分數為 65%~68%的硝酸中，水浴加熱 10 h，加熱溫度為 30℃。待 As 完全溶解後，將 99.0 g APT 加入到 As 的硝酸溶液中，電動攪拌使原料充分混合。

B.待原料混合均勻後，放入烘箱內烘乾，烘箱溫度為 80℃，時間 10 h，制得 As 摻雜前驅體複合粉末。

C.將 As 摻雜前驅體複合粉末放入箱式電阻爐中，在空氣氣氛下直接焙燒，焙燒溫度為 600℃，保溫 2h，製備出黃色三氧化鎢粉末。

D.將制得的黃色三氧化鎢粉末放入管式氣氛爐中，通入氫氣進行還原，升溫速率 5℃/min，還原溫度為 800℃，保溫時間 3h，製備出納米鎢粉。

按上述所描述的方法製成的鎢粉為納米級別，分散性良好，且細微性分佈均勻，其 SEM、TEM 照片和 XRD 衍射圖譜分別見附圖 1、2 和 3，納米鎢粉平均粒徑為 45 nm。



實施例 2。

A.按下述品質百分比配料，APT (仲鎢酸銨)為 99.5wt%，As 為 0.5wt%。將 0.5 gAs 溶於 50 ml 品質分數為 65%~68%的硝酸中，水浴加熱 10 h，加熱溫度為 30°C。待 As 完全溶解後，將 99.5 g APT 加入到 As 的硝酸溶液中，電動攪拌使原料充分混合。

B.待原料混合均勻後，放入烘箱內烘乾，烘箱溫度為 80°C，時間 10 h，制得 As 摻雜前驅體複合粉末。

C.將 As 摻雜前驅體複合粉末放入箱式電阻爐中，在空氣氣氛下直接焙燒，焙燒溫度為 600°C，保溫 2h，製備出黃色三氧化鎢粉末。

D.將制得的黃色氧化鎢粉末放入管式氣氛爐中，通入氫氣進行還原，升溫速率 5°C/min，還原溫度為 800°C，保溫時間 3h，製備出納米鎢粉。

按上述所描述的方法製成的鎢粉為納米級別，平均細微性為 90 nm。

實施例 3。

A.按下述品質百分比配料，AMT (偏鎢酸銨)為 99.0wt%，As 為 1.0wt%。將 1.0 gAs 溶於 50 ml 品質分數為 65%~68%的硝酸中，水浴加熱 10 h，加熱溫度為 30°C。待 As 完全溶解後，將 99.0 g AMT 加入到 As 的硝酸溶液中，電動攪拌使原料充分混合。

B.待原料混合均勻後，放入烘箱內烘乾，烘箱溫度為 80°C，時間 10 h，制得 As 摻雜前驅體複合粉末。

C.將 As 摻雜前驅體複合粉末放入箱式電阻爐中，在空氣氣氛下直接焙燒，焙燒溫度為 600°C，保溫 2h，製備出黃色三氧化鎢粉末。

D.將制得的黃色氧化鎢粉末放入管式氣氛爐中，通入氫氣進行還原，升溫速率 5°C/min，還原溫度為 800°C，保溫時間 3h，製備出納米鎢粉。

按上述所描述的方法製成的鎢粉為納米級別，平均細微性為 86 nm。