



## 一种砷掺杂仲钨酸铵或偏钨酸铵制备纳米钨粉的方法 CN 103978224 B

### 摘要

一种砷掺杂仲钨酸铵或偏钨酸铵制备纳米钨粉的方法,将仲钨酸铵或偏钨酸铵加入到单质砷的硝酸溶液中,原料中砷的含量为 0.1~5wt%;搅拌均匀后,烘干,经研磨后制得砷掺杂前驱体复合粉末;将砷掺杂前驱体复合粉末置于箱式电阻炉中,在空气气氛下 580~620℃焙烧,保温 2~3h,制备出黄色三氧化钨粉末;将黄色三氧化钨粉末放入管式气氛炉中,氢气下还原,5℃/min 升温,还原温度 780~820℃,保温 3~4h,制备出纳米钨粉。本发明工艺简单,生产成本低廉,适合工厂批量生产纳米钨粉,制备出的钨粉分散性好且粒度分布均匀,其粒径为 20~150nm。

### 说明

一种砷掺杂仲钨酸铵或偏钨酸铵制备纳米钨粉的方法

### 技术领域

本发明属于金属粉末冶金制粉领域。

### 背景技术

硬质合金俗称为“工业牙齿”。纳米晶 WC-Co 硬质合金因其特殊的耐磨蚀、高硬度,以及优异的断裂韧性和抗压强度被广泛应用于切削刀具,冲击工具,耐磨耐蚀零部件等领域。优质纳米晶 WC 粉的制备是纳米晶 WC-Co 硬质合金制备的关键技术。在硬质合金领域,由于 WC 的粒度和粒度分布直接遗传于 W 粉,因此 W 粉的粒度和粒度分布直接影响所生产的 WC 粉的粒度及粒度分布,而 WC 粉粒度则进一步影响硬质合金制品的性能。因此制备分散性好、粒度分布均匀的纳米 W 粉末是纳米晶 WC-Co 硬质合金制备的关键技术。

目前,国内外制备纳米钨粉的传统方法主要是氧化钨粉还原法,还原方法有氢还原法和碳还原法(一氧化碳或碳作还原剂)两种。在氧化钨氢还原过程中生成大量的水蒸气,而高的水蒸气浓度不利于钨粉形核,并会加速氧化钨粉的“挥发-沉积”机制,强烈促进钨粉长大;在氧化钨碳还原制备钨粉过程中,尽管没有水蒸汽产生,从而避免了氧化钨气态水化物  $WO_2 \cdot (OH)_2$  或  $WO_x \cdot H_2O$  引起的钨粉颗粒长大,但是碳还原所需高温也会强烈促进钨粉长大。因此采用传统工艺(氧化钨还原法)制备超细钨粉,料层应足够薄,温度应足够低,并且通高流量的干氢,但一般也只能生产平均粒度为 0.6-0.8  $\mu m$  的 W 粉,而且普遍存在粒度分布宽、生产效率低和高成本等问题。而采用添加少量晶粒抑制剂(如 V2O5、Cr2O3 等)方法来制备纳米钨粉,主要是抑制氧化钨的挥发,从而控制钨粉长大,但是在随后的碳化过程中形成的 VC、Cr3C2 会使硬质合金的性能降低。

而随着纳米材料的出现,纳米钨粉的制备新方法也不断涌现。目前,有关纳米钨粉的制备新方法主要有高能球磨法、气体蒸发法、等离子体法、自蔓延高温还原法、熔盐电解法等。但上述各种制备方法均需特殊工装设备,且工艺控制难度大,生产成本低,故大都难以获得成功的工业化应用。

### 发明内容



本发明的目的是克服现有技术的不足, 提供一种砷(As)掺杂仲钨酸铵(APT)或偏钨酸铵(AMT)制备纳米钨粉的方法。

本发明的具体制备步骤如下。

(1)砷掺杂仲钨酸铵或偏钨酸铵前驱体复合粉末的制备。

首先将一定量的单质砷溶于浓度为 650/『68%硝酸溶液中的, 待砷完全溶解后, 再将仲钨酸铵或偏钨酸铵加入到单质砷的硝酸溶液中, 原料中砷的含量为 0.1~5wt% ; 电动搅拌使原料混合均匀后, 置于烘箱内烘干, 烘箱温度为 70~90° C, 时间为 8~10h, 经研磨后制得砷掺杂前驱体复合粉末。

(2)砷掺杂前驱体复合粉末焙烧制备黄色三氧化钨粉末。

将制备的砷掺杂前驱体复合粉末置于箱式电阻炉中, 在空气气氛下进行焙烧, 焙烧温度为 580~620° C, 保温时间为 2~3h, 制备出黄色三氧化钨粉末。

(3)还原黄色三氧化钨粉末制备纳米钨粉。

将制得的黄色三氧化钨粉末放入管式气氛炉中, 通入氢气进行还原, 升温速率为 5° C /min, 还原温度为 780~820° C, 保温时间为 3~4h, 制备出纳米钨粉。

本发明制备纳米钨粉的方法工艺简单, 生产成本低廉, 适合工厂批量生产纳米钨粉, 制备出的钨粉分散性好且粒度分布均匀, 其粒径为 20~150 nm, 有效地推进了纳米晶 WC-Co 硬质合金的发展与应用。

具体实施方式

实施例 1。

A.按下述质量百分比配料, APT (仲钨酸铵)为 99.0wt%, As 为 1.0wt%。将 1.0 gAs 溶于 50 ml 质量分数为 65%~68%的硝酸中, 水浴加热 10 h, 加热温度为 30° C。待 As 完全溶解后, 将 99.0 g APT 加入到 As 的硝酸溶液中, 电动搅拌使原料充分混合。

B.待原料混合均匀后, 放入烘箱内烘干, 烘箱温度为 80° C, 时间 10 h, 制得 As 掺杂前驱体复合粉末。

C.将 As 掺杂前驱体复合粉末放入箱式电阻炉中, 在空气气氛下直接焙烧, 焙烧温度为 600° C, 保温 2h, 制备出黄色三氧化钨粉末。

D.将制得的黄色三氧化钨粉末放入管式气氛炉中, 通入氢气进行还原, 升温速率 5° C /min, 还原温度为 800° C, 保温时间 3h, 制备出纳米钨粉。

按上述所描述的方法制成的钨粉为纳米级别, 分散性良好, 且粒度分布均匀, 其 SEM、TEM 照片和 XRD 衍射图谱分别见附图 1、2 和 3, 纳米钨粉平均粒径为 45 nm。

实施例 2。



中钨在线(厦门)科技有限公司 CHINATUNGSTEN ONLINE (XIAMEN) MANU. & SALES CORP.

厦门市软件园二期望海路 25 号 3 楼 [www.chinatungsten.com](http://www.chinatungsten.com) [sales@chinatungsten.com](mailto:sales@chinatungsten.com)

传真: 0592 512 9797 电话: 0592 512 9696/512 9595/ 13806045308

A.按下述质量百分比配料, APT (仲钨酸铵)为 99.5wt%, As 为 0.5wt%。将 0.5 gAs 溶于 50 ml 质量分数为 65%~68%的硝酸中, 水浴加热 10 h, 加热温度为 30° C。待 As 完全溶解后, 将 99.5 g APT 加入到 As 的硝酸溶液中, 电动搅拌使原料充分混合。

B.待原料混合均匀后, 放入烘箱内烘干, 烘箱温度为 80° C, 时间 10 h, 制得 As 掺杂前驱体复合粉末。

C.将 As 掺杂前驱体复合粉末放入箱式电阻炉中, 在空气气氛下直接焙烧, 焙烧温度为 600° C, 保温 2h, 制备出黄色三氧化钨粉末。

D.将制得的黄色氧化钨粉末放入管式气氛炉中, 通入氢气进行还原, 升温速率 5° C/min, 还原温度为 800° C, 保温时间 3h, 制备出纳米钨粉。

按上述所描述的方法制成的钨粉为纳米级别, 平均粒度为 90 nm。

实施例 3。

A.按下述质量百分比配料, AMT (偏钨酸铵)为 99.0wt%, As 为 1.0wt%。将 1.0 gAs 溶于 50 ml 质量分数为 65%~68%的硝酸中, 水浴加热 10 h, 加热温度为 30° C。待 As 完全溶解后, 将 99.0 g AMT 加入到 As 的硝酸溶液中, 电动搅拌使原料充分混合。

B.待原料混合均匀后, 放入烘箱内烘干, 烘箱温度为 80° C, 时间 10 h, 制得 As 掺杂前驱体复合粉末。

C.将 As 掺杂前驱体复合粉末放入箱式电阻炉中, 在空气气氛下直接焙烧, 焙烧温度为 600° C, 保温 2h, 制备出黄色三氧化钨粉末。

D.将制得的黄色氧化钨粉末放入管式气氛炉中, 通入氢气进行还原, 升温速率 5° C/min, 还原温度为 800° C, 保温时间 3h, 制备出纳米钨粉。

按上述所描述的方法制成的钨粉为纳米级别, 平均粒度为 86 nm。