

文章编号:1000-582X(2007)05-0100-03

以紫钨为原料制备优质超细 WC 粉末的实验

刘清才¹, 王海波¹, 孙亚丽²

(1. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030; 2. 四川理工学院材料与化学工程系, 四川 自贡 643000)

摘要:为了制备性能优良的超细 WC 粉末, 选取紫钨与蓝钨为原料, 研究了氧化物还原制备 W 粉以及钨粉碳化制备 WC 粉的工艺, 并分析了两种原料以及制备的超细 W 粉和 WC 粉的性能和微观组织。结果表明:采用传统的工艺方法, 紫钨适宜于制备超细颗粒钨粉, 以紫钨为原料制备的 W 粉及 WC 粉末其物理性能均优于原料为蓝钨的产品。

关键词:紫钨; 蓝钨; 超细 WC 粉末

中图分类号:TF122

文献标志码:A

20 世纪 50 年代以及在此之前, 国内外钨粉生产多以钨酸和黄钨为原料来进行生产, 到 60 ~ 70 年代, 美国、法国、荷兰、英国等诸多国家, 先后普遍采用了蓝钨为原料取代了钨酸和黄钨来生产钨粉。中国株洲、自贡两大硬质合金公司, 在 80 年代末和 90 年代初, 已经用蓝钨完全取代了钨酸和黄钨来生产钨粉, 所以, 目前在采用传统工艺制备超细 WC 粉末时, 选用的氧化物前驱体基本上都是蓝钨^[1]。笔者介绍了另一种新的钨氧化物紫钨, 其各项物性指标较之蓝钨有一定的改善和提高, 较之蓝钨是一种更适合生产超细 W 粉及 WC 粉末的氧化物前驱体。

1 实验方法

实验原料来自自贡硬质合金有限责任公司生产的蓝钨和紫钨, 其性能如表 1 所示。实验以蓝钨为参照样, 分别以 2 种氧化钨为原料制备一定量的粉末, 然后用传统的通过还原、碳化的方法分别制取超细 WC 粉末, 还原和碳化工艺如表 2 所示。

采用日立 S-3200N 型扫描电镜(SEM)进行形貌观察; WLP-205 型平均粒度测定仪测定粉末粒度; SS-3500 氮吸附比表面仪测定粉末的比表面积并计算 BET 直径。

2 实验结果与讨论

2.1 原料性能比较

对所用的蓝钨和紫钨原料性能进行分析, 结果如表 1 所示, 从原料分析结果可以看出, 紫钨比蓝钨的粒度细而且更加均匀, 粒度分布较好, 并且比蓝钨物料疏松。

表 1 原料性能分析

原料	主相成分	F _{SSS} /μm	S _{BET} /m ² ·g ⁻¹	松装密度 /g·cm ⁻³	筛分粒度检查				
					80	100	200	325	-325
紫钨	W ₁₈ O ₄₉	11.8	1.30	1.90	0.05	0.05	3.3	23.8	72.8
蓝钨	W ₂₀ O ₅₈	12.6	6.60	2.40	5.1	5.2	52.8	27.9	9.0

2.2 蓝钨和紫钨氧化物的显微形貌特征分析

为了对氧化钨的微观形貌特点有所了解, 用扫描电子显微镜对其微观形貌进行观察, 图 1 是蓝钨(以 W₂₀O₅₈ 为主相)、紫钨(以 W₁₈O₄₉ 为主相)的微观形貌相。

钨的几种氧化物只有紫钨为单晶结构, 其它氧化钨均为多晶结构^[2], 从图 1 中可以看出, 2 种氧化钨的微观形貌上有明显区别, 紫钨表面裂纹比蓝钨更加丰富, 内部由疏松的针状或棒状颗粒组成。

收稿日期:2007-01-09。

作者简介:刘清才(1959-),男,重庆大学教授,博士生导师,主要从事粉末冶金及烟气脱硝方向研究(E-mail)

liuqc@cqu.edu.cn。

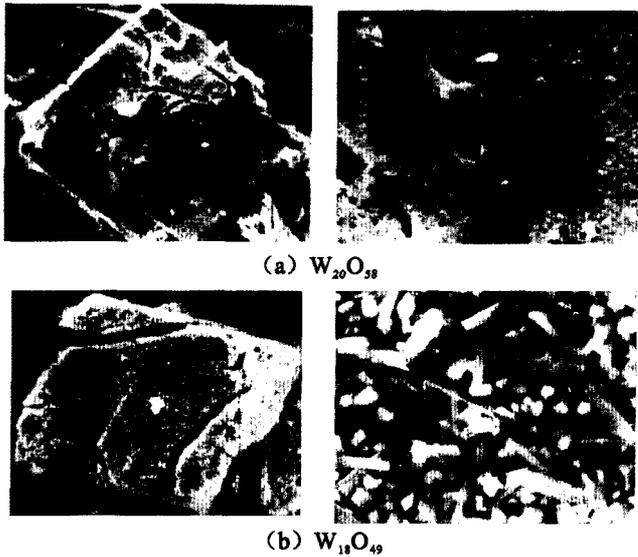


图1 蓝钨和紫钨的微观形貌相

2.3 还原实验比较

目前尽管在超细 WC 制取方面出现了新的途径(如氧化钨直接碳化),但传统的通过还原、碳化的方法制取超细 WC 粉末既是可行的,也是实际存在的^[3]。以蓝钨为参照样,以 2 种氧化钨为原料制备一定量的粉末,将粉末性能进行比较,综合分析。

实验采用传统工艺,分别取以上 2 种原料各 2 批,每批原料试验 5 舟,装舟量 600 g,两批原料在同一炉中同时进行还原,确保工艺一致。还原在大四管还原炉中进行,其还原工艺如表 2 所示。将制备的 W 粉对其性能进行分析,其结果如表 3 所示。

表 2 还原工艺制度

参数	炉温 ±20/℃				氢流量 /(m ³ ·h ⁻¹)	装舟量 /(g/舟)	推舟速度 /(min/舟)
	I	II	III	IV			
工艺	620	710	790	790	30	600	20

表 3 还原实验制备的 W 粉性能分析

粉末原料	F_{SSS} /(μm)	S_{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	d_{BET} /μm	氧含量 /%
紫钨	1.14	3.550	0.09	0.32
蓝钨	0.84	2.948	0.11	0.23

根据以上分析,可以看到,紫钨制备的 W 粉比蓝钨制备的 W 粉细,这说明用紫钨可以生产出来更细的粉末,这很适合粒度要求更细的超细 WC 粉末的生产,但是紫钨制备的 W 粉其氧含量略高于蓝钨制备的 W 粉。

2.4 碳化实验比较

将制备好的 4 批细颗粒 W 粉分别按 6.13% 的配

碳量配碳,人工混合后,用小球磨筒混合 2.5 h,于钨丝炉中在常规工艺条件下进行碳化,其碳化工艺如表 4。对碳化后制得的 WC 粉末进行性能分析,其结果如表 5。

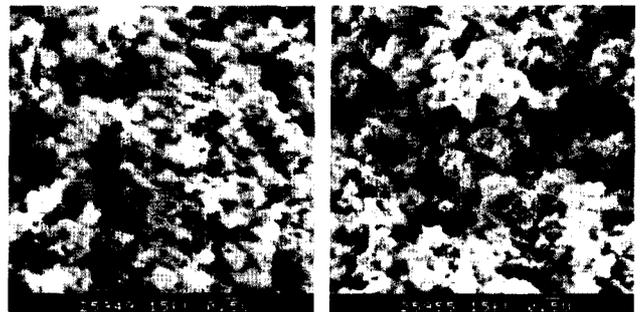
表 4 碳化工艺制度

参数	升温及保温制度				
	第 1 阶段温度		第 2 阶段		
	温度 /℃	保温时间 /min	温度 /℃	升温时间 /min	保温时间 /min
工艺	1 300-1 400	30	1 400-1 450	40	90-110

表 5 碳化制备的超细 WC 粉末性能分析

粉末原料	F_{SSS} /μm	S_{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	d_{BET} /μm	氧含量 /%	碳含量 /%
紫钨	0.68	3.80	0.126	0.29	6.04
蓝钨	0.98	2.45	0.242	0.26	6.02

通过上表可以看出,以紫钨为原料制备的 WC 粉末的粒度比以蓝钨为原料制备的 WC 的粉末要小,图 2 是本次实验制得的 WC 粉末的形貌相。如图 2 显示,2 种原料制备的碳化钨粉末外观相似,物料中无粗大颗粒,但紫钨制备的 W 粉粒度更小,并且团聚情况比较严重,分析发现这是一些软团聚,可以采取一定的手段将团聚去除。



(a) 以紫钨为原料 (b) 以蓝钨为原料

图 2 本实验制得的 WC 粉末形貌相(3000 ×)

2.5 结果分析

WC 粉末的粒度既受到前驱体粉末原始粒度、形貌的影响,还与还原、碳化的工艺制度有关。影响 W 粉末粒度变化的主要还原工艺因素是还原温度、H₂ 露点和添加剂等^[4-7];影响 WC 粉末粒度变化碳化工艺因素主要是碳化温度、时间、W 粉粒度及其粒度组成、杂质元素等^[7]。其中,还原过程对 WC 粉末性能的影响非常大^[7]。如何从反应空间和料层内部迅速排走还原反应产生的水汽是成功制取超细钨粉的关键措施之一。蓝钨和紫钨还原综合反应式分别为



在还原过程中钨氧化物会与水蒸气形成 $\text{WO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 类型的化合物,这种化合物在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 时已经有较大的蒸气压,就会在还原产物上被 H_2 还原,从而使颗粒变粗。另外,水蒸气又会将 W 粉氧化,这些氧化后的产物又会在颗粒的表面被还原,从而使这些颗粒变粗。紫钨的吸附/脱附等温曲线表明其微观结构为尖劈形孔隙结构^[3],使其在装料时能够形成疏松结构;同时 SEM 电镜分析结果表明紫钨的每个颗粒都是由针状或棒状颗粒组成的疏松颗粒团,且内部具有非常丰富的裂纹,这使得还原介质氢气容易进入,使还原反应发生较快,同时,产生的水气容易逸出,及时带走,从而可以避免颗粒长大,获得均匀的超细 W 粉。进而制得均匀细小的超细 WC 粉。

3 结论

1) 选择紫钨作为原料,在传统的工艺条件下,可以得到性能好的超细 W 粉,从而得到优质的超细 WC 粉末。紫钨是一种适合生产超细 W 粉及 WC 粉末的氧化物先驱体。

2) 使用紫钨为原料制备的 WC 颗粒尺寸小而且均匀,并且粒度分布好,无结构性聚集团块,WC 晶粒晶形完整。

3) 用紫钨做原料,无论是生产出来的 W 粉还是 WC 粉末,其物理性能均优于原料为蓝钨的产品。

参考文献:

- [1] 彭卫珍. 蓝钨物理性能对钨粉和碳化钨粉性能的影响[J]. 硬质合金, 2004, 21(3): 142-148.
- [2] 姜文伟, 陈响明. 氧化钨微观结构的研究[J]. 硬质合金, 2002, 19(2): 10-14.
- [3] 廖继乔, 陈绍衣, 邹志强. 氧化钨的特性对还原超细钨粉的细度、均匀性和疏松性的影响[J]. 难熔金属与硬质合金材料, 1999, 17(4): 423-424.
- [4] 张克从. 晶体生长科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [5] 黄飞. 紫色氧化钨氢还原制取微晶硬质合金用超细钨粉的研究[J]. 湖南有色金属, 2002, 18(1): 32-34.
- [6] 阳东员. 蓝钨在回转还原炉中的氢还原[J]. 硬质合金, 2003, 20(1): 16-19.
- [7] 王国栋. 硬质合金生产原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.

Design of Preparation of High Grade WC Powder from Violet $\text{WO}_{2.72}$

WANG Hai-Bo¹, LIU Qing-cai¹, SUN Ya-li²

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

2. College of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong Sichuan 643000, China)

Abstract: Synthesis of W powder by oxide reduction method and fabrication of WC powder by carbonization of W powder are investigated, using violet and blue tungsten oxides as the raw materials, respectively, for the preparation of excellent high grade WC powder. Microstructure and properties of the two raw materials and the obtained W powders and WC powders are studied. The results show that violet tungsten is a suitable raw material for synthesizing ultrafine W powder using the conventional method. The W and WC powders produced from the violet tungsten oxide have better physical properties than those produced from blue tungsten oxide.

Key words: $\text{WO}_{2.72}$; $\text{WO}_{2.90}$; superfine WC powder

(编辑 陈移峰)