



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109867286 A

(43)申请公布日 2019.06.11

(21)申请号 201910299961.X

(22)申请日 2019.04.15

(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 张国华 王凯飞 焦树强 周国治

(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.

C01B 32/949(2017.01)

B82Y 30/00(2011.01)

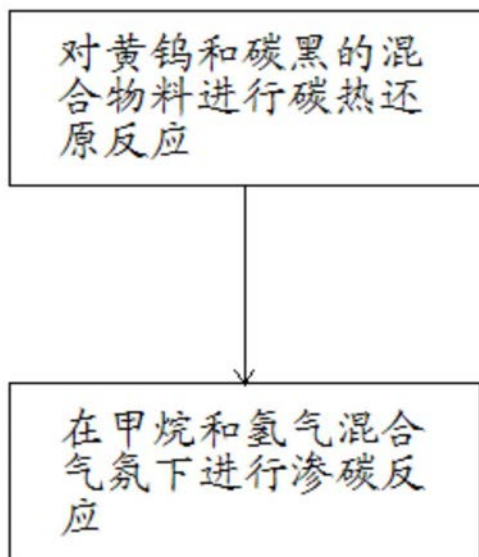
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种超细碳化钨的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种超细碳化钨的制备方法,涉及冶金化工技术领域,制备工艺简单,生产成本低,资源可循环利用;该方法用黄钨作为钨源,碳黑和甲烷作为碳源,分两步焙烧,得到所述碳化钨;步骤包括:S1、将所述黄钨和所述碳黑按预设摩尔比混合,在惰性气氛条件下进行碳热还原反应,碳热还原反应结束后冷却;S2、将S1中冷却后得到的产物置于甲烷和氢气的混合气氛下进行渗碳反应,渗碳反应结束后冷却,得到所述碳化钨。本发明提供的技术方案适用于碳化钨的制备过程中。



1. 一种超细碳化钨的制备方法,其特征在于,用黄钨作为钨源,碳黑和甲烷作为碳源,分两步焙烧,得到所述碳化钨。

2. 根据权利要求1所述的超细碳化钨的制备方法,其特征在于,具体步骤包括:

S1、将所述黄钨和所述碳黑混合,在惰性气氛条件下进行碳热还原反应,碳热还原反应结束后冷却;所述碳热还原反应阶段,配碳量为11.46%~15.34%;

S2、将S1中冷却后得到的产物置于甲烷和氢气的混合气氛下进行渗碳反应,渗碳反应结束后冷却,得到所述碳化钨。

3. 根据权利要求2所述的超细碳化钨的制备方法,其特征在于,所述碳热还原反应的反应温度为900℃~1400℃,保温时间为1~8小时。

4. 根据权利要求2所述的超细碳化钨的制备方法,其特征在于,S2中甲烷占所述混合气氛的体积比为2%~20%。

5. 根据权利要求2所述的超细碳化钨的制备方法,其特征在于,所述渗碳反应的温度为700℃~1200℃,保温时间为1~6小时。

6. 根据权利要求2所述的超细碳化钨的制备方法,其特征在于,对S2获得的所述碳化钨再进行球磨和过筛,得到粒度均一的碳化钨粉末。

7. 根据权利要求2所述的超细碳化钨的制备方法,其特征在于,S1中所述黄钨和所述碳黑的混合方式是研磨和/或球磨混合。

8. 一种由权利要求1-7任一所述制备方法制备的碳化钨,其特征在于,所述碳化钨的粒径范围为50nm~700nm。

## 一种超细碳化钨的制备方法

### 【技术领域】

[0001] 本发明涉及冶金化工技术领域,尤其涉及一种超细碳化钨的制备方法。

### 【背景技术】

[0002] 碳化钨粉体是生产硬质合金的主要原料。其广泛应用于高速切削车刀、喷气发动机部件、金属陶瓷材料、集成电路板微型钻头、点阵打印机打印针头、精密工模具、难加工材料刀具、木工刀具、医用牙钻等。

[0003] 目前,工业制备碳化钨粉末的方法主要分为两步:第一,利用氢气在高温下还原钨氧化物制备高纯钨粉;第二,用第一步制备的钨粉与碳黑混合后经高温碳化制备碳化钨。此方法在第一步中,由于高温下氢气在还原钨氧化物的过程中会产生 $WO_2(OH)_2$ 三元气相产物,导致产物钨粉的粒度因化学气相传输机理而长大。此外,众所周知,固固反应速率较慢,而此方法在第二步需配入碳黑与钨粉碳化,因而需要在 $1400-1600^{\circ}C$ 下长时间的保温,以确保反应完全。因此,该方法的生产成本受钨粉成本、碳化过程中较高的温度、较长的保温时间等因素的影响,一直高居不下,并且该工艺制备的碳化钨粉末粒度较大、碳含量较高。公开号为CN102649671A的中国专利采用碳黑和紫钨作为碳源和钨源,首先将含碳黑质量百分数为 $13.4\sim 14.5\%$ 前驱体粉末进行一次碳化,产物经再次配加碳黑调配碳量后进行二次碳化得到超细碳化钨粉末。此方法中,由于前驱体中配碳量较高,一次碳化的理论产物接近WC,二次配碳时只需配入极少量的碳黑进行二次碳化,因此碳黑与一次碳化产物的混匀较困难,成为制备高质量碳化钨的关键问题;而且两步过程中均使用石墨舟皿,最终产品的碳含量难以得到控制;同时紫钨的成本较高,使得该工艺的生产成本较高。

[0004] 因此,有必要设计一种新的阻化剂,以解决或减轻上述一个或多个问题。

### 【发明内容】

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种超细碳化钨的制备方法,制备工艺简单,生产成本低,资源可循环利用。

[0006] 一方面,本发明提供一种超细碳化钨的制备方法,其特征在于,用黄钨作为钨源,碳黑和甲烷作为碳源,分两步焙烧,得到所述碳化钨。

[0007] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述制备方法的具体步骤包括:

[0008] S1、将所述黄钨和所述碳黑混合,在惰性气氛条件下进行碳热还原反应,碳热还原反应结束后冷却;所述碳热还原反应阶段,配碳量为 $11.46\%\sim 15.34\%$ ;

[0009] S2、将S1中冷却后得到的产物置于甲烷和氢气的混合气氛下进行渗碳反应,渗碳反应结束后冷却,得到所述碳化钨。

[0010] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述碳热还原反应的反应温度为 $900^{\circ}C\sim 1400^{\circ}C$ ,保温时间为 $1\sim 8$ 小时。

[0011] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,S2中甲烷占

所述混合气氛的体积比为2%~20%。

[0012] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,所述渗碳反应的温度为700℃~1200℃,保温时间为1~6小时。

[0013] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,对所述S2获得的碳化钨再进行球磨和过筛,得到粒度均一的碳化钨粉末。

[0014] 如上所述的方面和任一可能的实现方式,进一步提供一种实现方式,S1中所述黄钨和所述碳黑的混合方式是研磨和/或球磨混合。

[0015] 另一方面,本发明提供一种由如上任一所述制备方法制备的碳化钨,其特征在于,所述碳化钨的粒径范围为50nm~700nm。

[0016] 与现有技术相比,本发明可以获得包括以下技术效果:本发明用黄钨作为钨源,碳黑和甲烷作为碳源,采用两步焙烧法制备碳化钨,这几个技术特征组成的技术方案在制备碳化钨时生产工艺简单,生产成本低,整个过程绿色无污染,资源可高效的利用,易于实现工艺化。

[0017] 当然,实施本发明的任一产品并不一定需要同时达到以上所述的所有技术效果。

### 【附图说明】

[0018] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0019] 图1是本发明一个实施例提供的超细碳化钨制备方法的流程图。

### 【具体实施方式】

[0020] 为了更好的理解本发明的技术方案,下面结合附图对本发明实施例进行详细描述。

[0021] 应当明确,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0022] 在本发明实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的,而非旨在限制本发明。在本发明实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式,除非上下文清楚地表示其他含义。

[0023] 一种制备高纯且粒度可控的碳化钨的方法,此方法以黄钨作为钨源,碳黑和甲烷气体作为碳源,均匀混料后在炉中分两步焙烧,冷却后得到高纯、粒度可控的碳化钨产物。具体的制备步骤包括:

[0024] 步骤1、将黄钨与碳黑按摩尔比1:2.5~1:3.5(碳黑质量百分比为11.46%~15.34%)混合,在氩气气氛(也可为其他惰性气氛)下进行碳热还原反应,保温时间为1~8小时;碳热还原反应结束后,样品在氩气气氛下随炉冷却或高温下直接取出在氩气气氛中冷却至室温;

[0025] 碳热还原反应原料(即黄钨和碳黑)的混合方式是研磨或球磨混合;球磨过程可分为干磨或者湿磨2-20小时,并在湿球磨结束后干燥物料;研磨或球磨后的粉体原料的入炉

方式为随炉升温或到目标温度后直接放入炉中；

[0026] 碳热还原温度为900℃~1400℃，保温时间为1~8小时。

[0027] 步骤2、将步骤1中得到的碳热还原产物，在一定比例的甲烷和氢气气氛下进行渗碳反应，保温时间为1~6小时；渗碳反应结束后，样品在反应后混合气体的气氛下随炉冷却或快速冷却至室温；

[0028] 渗碳反应所用甲烷和氢气的混合气氛中，甲烷所占比例为2%~20%（体积比）；

[0029] 渗碳反应温度为700℃~1200℃，保温时间为1~6小时。

[0030] 利用上述的制备方法制备碳化钨，反应后产物碳化钨的粒径可控，即通过调节配碳量和反应温度来调节碳化钨的粒度大小，本申请的制备方法制备的碳化钨的粒度范围为50nm~700nm。在碳化钨制备完成后可对得到的产物再进行球磨、过筛，得到粒度更为均一的碳化钨粉末。

[0031] 具体的实施例如下：

[0032] 实施例一：

[0033] (1) 将黄钨粉与碳黑按摩尔比1:3.5（碳黑质量百分比为15.337%）精准称量，球磨20h后干燥，制得混合均匀的粉体原料。

[0034] (2) 在氩气保护气氛下，将(1)中获得的粉体原料随炉升温，在1100℃下保温2小时。保温结束，随炉冷却到室温，得到碳热还原产物。

[0035] (3) 将步骤(2)中的碳热还原产物在CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>混合气氛下进行渗碳，其中甲烷所占比例为10%（体积比），碳化温度为950℃，碳化时间为2h。反应结束后，样品在随炉冷却到室温，得到碳化产物，其粒径范围为50~70nm，碳含量为6.13%。

[0036] 实施例二：

[0037] (1) 将黄钨粉与碳黑按摩尔比1:3.1（碳黑质量百分比为13.83%）精准称量，球磨10h后干燥，制得混合均匀的粉体原料。

[0038] (2) 在氩气保护气氛下，将(1)中获得的粉体原料随炉升温，在1200℃下保温1小时。保温结束，随炉冷却到室温，得到碳热还原产物。

[0039] (3) 将步骤(2)中的碳热还原产物在CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>混合气氛下进行渗碳，其中甲烷所占比例为10%（体积比），碳化温度为1100℃，碳化时间为3h。反应结束后，样品在随炉冷却到室温，得到碳化产物，其粒径范围为130~150nm，碳含量为6.13%。

[0040] 实施例三：

[0041] (1) 将黄钨粉与碳黑按摩尔比1:2.9（碳黑质量百分比为13.05%）精准称量，球磨5h后干燥，制得混合均匀的粉体原料。

[0042] (2) 在氩气保护气氛下，将(1)中获得的粉体原料随炉升温，在1300℃下保温5小时。保温结束，随炉冷却到室温，得到碳热还原产物。

[0043] (3) 将步骤(2)中的碳热还原产物在CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>混合气氛下进行渗碳，其中甲烷所占比例为15%（体积比），碳化温度为950℃，碳化时间为2h。反应结束后，样品在随炉冷却到室温，得到碳化产物，其粒径范围为450~470nm，碳含量为6.13%。

[0044] 实施例四：

[0045] (1) 将黄钨粉与碳黑按摩尔比1:2.7（碳黑质量百分比为12.26%）精准称量，球磨2h后干燥，制得混合均匀的粉体原料。

[0046] (2) 在氩气保护气氛下,将(1)中获得的粉体原料随炉升温,在1400℃下保温8小时。保温结束,随炉冷却到室温,得到碳热还原产物。

[0047] (3) 将步骤(2)中的碳热还原产物在CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>混合气氛下进行渗碳,其中甲烷所占比例为5%(体积比),碳化温度为1200℃,碳化时间为4h。反应结束后,样品在随炉冷却到室温,得到碳化产物,其粒径范围为640~700nm,碳含量为6.14%。

[0048] 采用本发明提供的技术方案,与已有的公知技术相比,具有如下有益效果:

[0049] 1、本发明采用黄钨和碳黑分别作为碳热还原反应的钨源和碳源,相对其他钨源,有着来源广、价格低等特点,可显著降低了传统碳化钨的生产成本;

[0050] 2、本发明采用两步法制备碳化钨粉末,且渗碳过程中通过调节一定比例的甲烷和氢气的混合气体进行渗碳,可实现最终产物中碳含量的精准控制;

[0051] 3、本发明在碳热还原反应阶段时配碳量控制在11.46%~15.337%,使得碳热还原后产物中氧含量极低,避免了在第二阶段采用甲烷和氢气的混合气体渗碳时,因氢气与氧反应而产生化学气相迁移机理,进而导致最终产品粒度变大、不均匀;通过反应温度和配碳量的调整实现对碳化钨粒度的可控,得到分布均匀的碳化钨粉体;

[0052] 4、本发明在渗碳阶段采用甲烷和氢气的混合气氛,实质为消耗甲烷中的碳元素后生成氢气,因此在尾气中只需再次配入甲烷即可循环使用,从而使得资源得到了循环利用。

[0053] 以上对本申请实施例所提供的一种超细碳化钨的制备方法,进行了详细介绍。以上实施例的说明只是用于帮助理解本申请的方法及其核心思想;同时,对于本领域的一般技术人员,依据本申请的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上所述,本说明书内容不应理解为对本申请的限制。

[0054] 如在说明书及权利要求书当中使用了某些词汇来指称特定组件。本领域技术人员应可理解,硬件制造商可能会用不同名词来称呼同一个组件。本说明书及权利要求书并不以名称的差异来作为区分组件的方式,而是以组件在功能上的差异来作为区分的准则。如在通篇说明书及权利要求书当中所提及的“包含”、“包括”为一开放式用语,故应解释成“包含/包括但不限于”。“大致”是指在可接收的误差范围内,本领域技术人员能够在一定误差范围内解决所述技术问题,基本达到所述技术效果。说明书后续描述为实施本申请的较佳实施方式,然所述描述乃以说明本申请的一般原则为目的,并非用以限定本申请的范围。本申请的保护范围当视所附权利要求书所界定者为准。

[0055] 还需要说明的是,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的商品或者系统不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种商品或者系统所固有的要素。在没有更多限制的情况下,由语句“包括一个……”限定的要素,并不排除在包括所述要素的商品或者系统中还存在另外的相同要素。

[0056] 应当理解,本文中使用的术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。另外,本文中字符“/”,一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0057] 上述说明示出并描述了本申请的若干优选实施例,但如前所述,应当理解本申请并非局限于本文所披露的形式,不应看作是对其他实施例的排除,而可用于各种其他组合、修改和环境,并能够在本文所述申请构想范围内,通过上述教导或相关领域的技术或知识

进行改动。而本领域人员所进行的改动和变化不脱离本申请的精神和范围,则都应在本申请所附权利要求书的保护范围内。

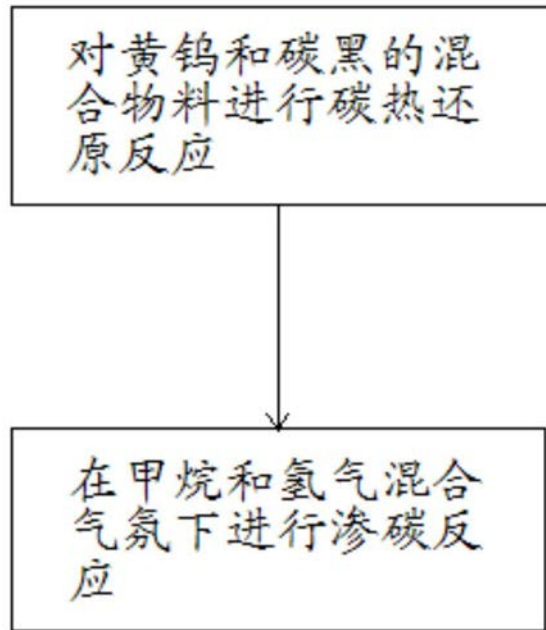


图1