



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117620190 A

(43) 申请公布日 2024.03.01

(21) 申请号 202311665886.7

(22) 申请日 2023.12.07

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 吴壮志 马帅 王德志

(74) 专利代理机构 长沙永星专利商标事务所
(普通合伙) 43001

专利代理师 彭红梅

(51) Int. Cl.

B22F 9/20 (2006.01)

B22F 9/22 (2006.01)

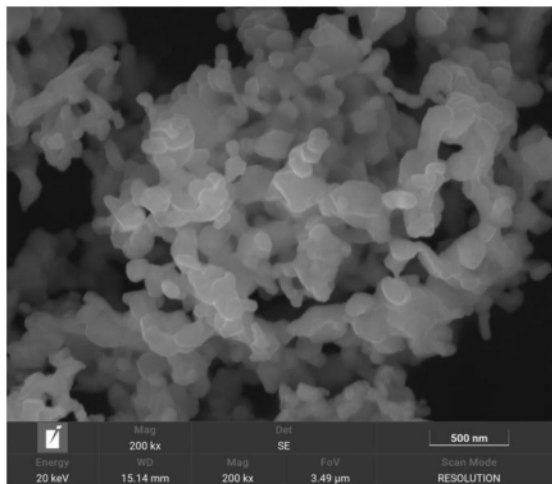
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种高纯超细铈粉的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高纯超细铈粉的制备方法,包括如下步骤:1) 制备三氧化铈粉末:将高铈酸铵煅烧分解得到三氧化铈粉末;2) 碳热预还原:将步骤1)得到的三氧化铈粉末与炭黑混合,然后在惰性气体气氛下加热预还原,得到预还原粉末;3) 氢气终还原:将步骤2)得到的预还原粉末在氢气气氛下进行终还原,得到超细铈粉。采用本发明方法制备的铈粉纯度能大于99.99%,平均粒度低至108.6nm,与传统的氢还原铈酸铵方法相比,能够减少铈粉的结块,降低铈粉的粒径。本发明首次采用碳热预还原与氢气终还原相结合的方式制备铈粉,成本低产率高,能够进一步满足工业上粉末冶金法制备含铈产品的需求。



1. 一种高纯超细铈粉的制备方法,包括如下步骤:

1) 制备三氧化铈粉末:将高铈酸铵煅烧,得到三氧化铈粉末;

2) 碳热预还原:将步骤1)得到的三氧化铈粉末与炭黑混合,然后在惰性气体气氛下加热预还原,得到预还原粉末;

3) 氢气终还原:将步骤2)得到的预还原粉末在氢气气氛下进行终还原,得到所述高纯超细铈粉。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤1)还包括:将高铈酸铵先研磨,过200目筛,然后将过筛后的高铈酸铵粉末盛放于瓷舟并置于管式炉中,空气条件下煅烧,得到三氧化铈粉末。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,步骤1)中,所述高铈酸铵的纯度为99.99%及以上;所述煅烧的工艺条件为:在空气气氛下煅烧,煅烧温度为380°C ~ 400°C,煅烧时间为2h ~ 4h。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤2)还包括:按摩尔比1:(0.5 ~ 2)配取三氧化铈粉末与炭黑,球磨混料后,将混合粉末盛放于瓷舟并置于管式炉中,然后在惰性气体气氛下加热预还原,得到预还原粉末。

5. 根据权利要求1或4所述的制备方法,其特征在于,所述炭黑的平均粒径为20 ~ 100nm;所述预还原的温度为850°C ~ 950°C,升温速率为8 ~ 10°C/min,预还原时间为2h ~ 4h;所述惰性气体为氩气,氩气流量为0.4 ~ 0.6L/min。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,球磨混料时,球料比为(2 ~ 4):1,混料转速为100 ~ 200r/min,混料时间为6 ~ 10h;瓷舟中铺粉厚度不超过5mm。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤3)中,所述终还原的温度为800°C ~ 900°C,升温速率为8 ~ 10°C/min,终还原的时间为2h ~ 4h;氢气流量为0.4 ~ 0.6L/min。

8. 一种根据权利要求1或7所述制备方法制得的高纯超细铈粉。

9. 根据权利要求8所述的高纯超细铈粉,其特征在于,所述铈粉的纯度大于99.95%,其中碳含量不超过0.019wt%,氧含量不超过0.03wt%,平均粒度为108.6nm ~ 152.5nm。

一种高纯超细铌粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于金属材料粉末冶金制备技术领域,具体涉及一种高纯超细铌粉的制备方法。

背景技术

[0002] 常见的难熔金属有钨、钽、钼、铌、钨、钨、钨和铌等,而其中铌是较为稀有的元素之一。铌以及铌合金具有熔点高、耐腐蚀、耐磨损、耐热冲击等优异性能,在国防、航空航天、核能、电子以及化工等领域都被广泛应用。尤其是铌作为合金化添加元素时,能够起到显著的改性作用,提升高温合金的综合力学性能,例如钨铌合金、钼铌合金等。目前制备铌以及铌合金构件常采用粉末冶金法,这就要求铌粉具有较高的纯度和烧结活性。

[0003] 目前工业上常用氢还原铌酸铵的方法制备铌粉。该方法简单易行,但是其制备的铌粉易结块,粒径较粗,粉末流动性差。专利CN109773206A及CN113857488A公开的铌粉制备方法,均是氢气还原铌酸铵法制备铌粉,粒径D50在30 μm 左右,难以满足目前高品质铌制品对铌粉的需求。铌粉粒径不仅能够影响它的烧结活性,而且还会影响铌制品的烧结温度、致密度、构件的强度等。因此,亟需提供一种铌粉的制备方法,以解决现有制备方法制得的铌粉粒径粗大的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种高纯超细铌粉的制备方法,以细化铌粉的粒径。细化粉末粒径能够提升粉末的烧结活性,从而提升致密度,同时也能够细化晶粒,提升构件的强度。

[0005] 本发明提供的这种高纯超细铌粉的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 1) 制备三氧化铌粉末:将高铌酸铵煅烧,得到三氧化铌粉末;

[0007] 2) 碳热预还原:将步骤1)得到的三氧化铌粉末与炭黑混合,然后在惰性气体气氛下加热预还原,得到预还原粉末;

[0008] 3) 氢气终还原:将步骤2)得到的预还原粉末在氢气气氛下进行终还原,得到高纯超细铌粉。

[0009] 优选地,所述步骤1)还包括:将高铌酸铵先研磨,过200目筛,然后将过筛后的高铌酸铵粉末盛放于瓷舟并置于管式炉中,空气条件下煅烧,得到三氧化铌粉末。

[0010] 需要注意的是,煅烧时瓷舟要盖上盖子,以抑制氧化物挥发,提高产率。

[0011] 优选地,步骤1)中,所述高铌酸铵的纯度为99.99%及以上;所述煅烧的工艺条件为:在空气气氛下煅烧,煅烧温度为380 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为2h~4h。

[0012] 优选地,所述步骤2)还包括:按摩尔比1:(0.5~2)配取三氧化铌粉末与炭黑,球磨混料后,将混合粉末盛放于瓷舟并置于管式炉中,然后在惰性气体气氛下加热预还原,得到预还原粉末。

[0013] 进一步优选地,球磨混料时,球料比为(2~4):1,混料转速为100~200r/min,混料

时间为6~10h;瓷舟中铺粉厚度不超过5mm。

[0014] 优选地,步骤2)中,所述炭黑的平均粒径为20~100nm;所述预还原的温度为850℃-950℃,升温速率为8~10℃/min,预还原时间为2~4h。

[0015] 需要说明的是,炭黑粒径较细,能够作为形核质点,辅助形核,起到细化粒径的作用。

[0016] 优选地,步骤2)中,所述惰性气体为氩气,氩气流量为0.4~0.6L/min。

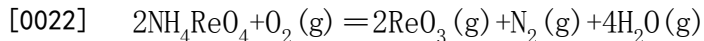
[0017] 优选地,步骤3)中,所述终还原的温度为800℃-900℃,升温速率为8~10℃/min,终还原的时间为2h~4h;氢气流量为0.4~0.6L/min。

[0018] 需要说明的是,氢气终还原能进一步降低粉末中的碳氧杂质含量。

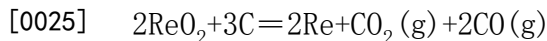
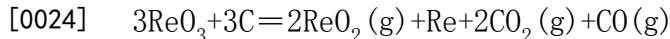
[0019] 根据上述制备方法制得的高纯超细铼粉。

[0020] 所述高纯超细铼粉的纯度大于99.95%,其中碳含量不超过0.019wt%,氧含量不超过0.03wt%,其平均粒度为108.6nm~152.5nm。

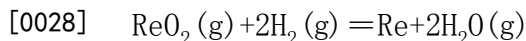
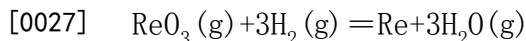
[0021] 本发明所述步骤1)中,高铼酸铵与氧气反应生成三氧化铼的化学方程式为:



[0023] 本发明所述步骤3)中,氧化铼与炭黑反应生成铼核的化学方程式为:



[0026] 本发明所述步骤4)中,氧化铼与氢气反应生成铼粉的化学方程式为:



[0029] 本发明以纯度为99.99%以上的高铼酸铵为原料,先利用管式炉在高温下通入空气制得三氧化铼粉末,再利用碳热还原和氢还原法制备高纯超细铼粉。传统的直接氢还原高铼酸铵制备铼粉的主要机理是:被还原的单个原子在水蒸气传输作用下实现聚集、形核、长大,而通过这种化学气相迁移(CVT)的方式长大存在的最大问题在于无法形成大量分散的晶核,所以制备的铼粉粒径比较粗大。

[0030] 本发明首次采用炭黑预还原与氢气终还原相结合的方法制备超细铼粉。由于炭黑的粒径较细,与氧化物有更多的接触点,在化学反应后会形成大量分散的超细晶核。这些晶核随着化学反应的进行逐渐长大,从而消耗周边的原料粉。由于反应中没有水蒸气的参与,无法通过CVT的方式传质,只能通过原子扩散长大,而原子扩散速率较慢,晶核周围的原料被消耗完后会形成塌陷空洞,难以继续长大,从而细化铼粉的粒径。该方法的主要机理在于对铼粉的形核和生长进行调控,以获得超细铼粉。

[0031] 本发明的有益效果:

[0032] 1) 本发明提供的制备方法,操作过程简单易行,成本低,产率高,适合工业生产与推广。

[0033] 2) 本发明通过采用炭黑预还原与氢气终还原相结合的方法来制备超细铼粉,能够很好地对铼粉的形核和生长进行调控,从而得到亚微米级粒径的铼粉。与传统的氢还原铼酸铵方法相比,本发明能够减少铼粉的结块,降低铼粉的粒径。

[0034] 3) 本发明制得的超细铼粉粒径小,纯度高,能够满足高端铼制品的生产需求,具有良好的工程应用价值和经济价值。

附图说明

- [0035] 图1为实施例1制得的三氧化铼的扫描电镜照片；
[0036] 图2为实施例1制得的三氧化铼的XRD图谱；
[0037] 图3为实施例1制备的铼粉的扫描电镜照片；
[0038] 图4为实施例1制备的铼粉的粒径分布图；
[0039] 图5为实施例1制备的铼粉的XRD图。

具体实施方式

[0040] 为使本申请实施例的目的、创新性和优点更加清楚,以下结合附图及具体实施例对本发明作进一步详细地说明。

[0041] 以下实施例中,管式炉的管径为80mm;炭黑的平均粒径为40nm。

[0042] 实施例1

[0043] 1. 制备高纯三氧化铼粉末:

[0044] 将纯度为99.99%的高铼酸铵手工研磨后,过200目筛,得到高铼酸铵粉末。取40g高铼酸铵粉末,盛放于瓷舟并盖上盖子,然后置于管式炉中,在空气气氛下于400℃煅烧2h,得到三氧化铼粉末。三氧化铼的形貌如图1所示,利用X射线衍射仪(XRD)对本实施例制得的 ReO_3 进行检测,所得图谱与标准PDF卡片对比,只有 ReO_3 相,未检测出其他杂质相,如图2所示。

[0045] 2. 制备超细铼粉

[0046] 取10g步骤1得到的三氧化铼粉末与炭黑按照摩尔比1:1.5混合,再加入氧化锆球,球料比3:1。将混合物放入混料机中球磨混料,转速为120r/min,持续时间为8h,获得混合粉末。

[0047] 将混合粉末装入瓷舟中,瓷舟中铺粉厚度不超过5mm。再将瓷舟装入管式炉中,以0.6L/min的流量通入氩气,加热至850℃,升温速率为10℃/min,保温2h,获得预还原粉末。再将通入气体改为氢气,流量为0.4L/min,在800℃保温2h,得到超细铼粉。

[0048] 利用场发射扫描电镜(SEM, TESCAN MIR3)对本实施例制得的超细铼粉的形貌进行检测,其结果如图3所示,根据图片显示,本实施例制得的超细铼粉的粒径基本保持在100nm左右,铼粉大多数是多边型片状结构。

[0049] 利用Image Pro软件统计扫描电镜拍摄的不同视场下的铼粉的粒径,不少于500个颗粒,取平均值,统计的粒径分布图如图4所示。本实施例获得的超细铼粉,其平均粒径为108.6nm。利用X射线衍射仪(XRD, D/max2500)对本实施例制得的超细铼粉进行检测,得到的图谱如图5所示,与标准PDF卡片对比,可以看出,本实施例获得的超细铼粉全部为单质铼相,未检测出其他杂质相。

[0050] 采用氧氮氢测定仪(TCH600)和碳硫分析仪(CS600)测量所制备粉末的碳氧含量。本实施例所制超细铼粉的碳含量为0.015wt%,氧含量为0.025wt%。

[0051] 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, PerkinElmer8300)对本实施例制得的超细铼粉进行全元素分析,测得铼粉纯度大于99.99%,杂质元素含量结果如表1所示。此外经还原前后的粉末称重测量,所得铼粉的产率为72.2%,从 ReO_3 到Re理论产率为79.5%,实际产率与理论产率相对值为90.8%。

[0052] 表1杂质元素含量结果

	元素	含量 (ppm)	元素	含量 (ppm)
	Al	23	Sr	0.27
	B	4	Ba	1.6
[0053]	Ca	9	Si	10
	Fe	13	Mo	5
	Mn	3	Cu	10
	Zn	7	Mg	11

[0054] 实施例2

[0055] 1. 制备高纯三氧化铪粉末:

[0056] 将纯度为99.99%的高铪酸铵手工研磨后,过200目筛,得到高铪酸铵粉末。取40g高铪酸铵粉末,盛放于瓷舟并盖上盖子,然后置于管式炉中,在空气气氛下于400℃煅烧2h,得到三氧化铪粉末。

[0057] 2. 制备超细铪粉

[0058] 取10g步骤1得到的三氧化铪粉末与炭黑按照摩尔比1:0.5混合,再加入氧化锆球,球料比为3:1。将混合物放入混料机中球磨混料,转速为120r/min,持续时间为8h,获得混合粉末。

[0059] 将混合粉末装入瓷舟中,瓷舟中铺粉厚度不超过5mm。再将瓷舟装入管式炉中,以0.6L/min的流量通入氩气,加热至900℃,升温速率为10℃/min,保温2h,获得预还原粉末。再将通入气体改为氢气,流量为0.4L/min,在800℃保温2h,得到超细铪粉。

[0060] 经检测,所得铪粉纯度大于99.99%,平均粒径为152.5nm,铪粉的相对产率大于90%。

[0061] 实施例3

[0062] 1. 制备高纯三氧化铪粉末:

[0063] 将纯度为99.99%的高铪酸铵手工研磨后,过200目筛,得到高铪酸铵粉末。取40g高铪酸铵粉末,盛放于瓷舟并盖上盖子,然后置于管式炉中,在空气气氛下于400℃煅烧2h,得到三氧化铪粉末。

[0064] 2. 制备超细铪粉

[0065] 取10g步骤1得到的三氧化铪粉末与炭黑按照摩尔比1:1.5混合,再加入氧化锆球,球料比为3:1。将混合物放入混料机中球磨混料,转速为120r/min,持续时间为8h,获得混合粉末。

[0066] 将混合粉末装入瓷舟中,瓷舟中铺粉厚度不超过5mm。再将瓷舟装入管式炉中,以0.6L/min的流量通入氩气,加热至950℃,升温速率为10℃/min,保温4h,获得预还原粉末。再将通入气体改为氢气,流量为0.4L/min,于850℃保温2h,得到超细铪粉。

[0067] 经检测,所得铪粉纯度大于99.99%,平均粒度在120.8nm,铪粉相对产率大于90%。

[0068] 实施例4

[0069] 1. 制备高纯三氧化铪粉末:

[0070] 将纯度为99.99%的高铪酸铵手工研磨后,过200目筛,得到高铪酸铵粉末。取40g高铪酸铵粉末,盛放于瓷舟并盖上盖子,然后置于管式炉中,在空气气氛下于400℃煅烧2h,得到三氧化铪粉末。

[0071] 2. 制备超细铼粉

[0072] 取10g步骤1得到的三氧化铼粉末与炭黑按照摩尔比1:2混合,再加入氧化锆球,球料比为3:1。将混合物放入混料机中球磨混料,转速为120r/min,持续时间为8h,获得混合粉末。

[0073] 将混合粉末装入瓷舟中,瓷舟中铺粉厚度不超过5mm。再将瓷舟装入管式炉中,以0.6L/min的流量通入氩气,加热至850℃,升温速率为10℃/min,保温2h,获得预还原粉末。再将通入气体改为氢气,流量为0.4L/min,于900℃保温2h,得到超细铼粉。

[0074] 经检测,所得铼粉纯度大于99.95%,平均粒度在110.5nm,铼粉的产率大于90%。

[0075] 综上,本发明采用纯度为99.99%及以上的高铼酸铵为原料,先用管式炉将其在高温下煅烧得到三氧化铼粉末;再利用氧化铼粉末和炭黑按照一定比例混合,将混合粉在管式炉中一定温度下进行还原反应得到预还原铼粉,接着在管式炉中通入氢气还原得到高纯度超细铼粉,铼粉的纯度大于99.95%,平均粒度108.6nm~152.5nm,通过这种方法得到的铼粉能够满足高端设备的生产要求,具有良好的工程应用价值和经济价值。

[0076] 以上对本发明的实施方式作出详细说明,但本发明不局限于所描述的实施方式。应当指出的是,对本领域的技术人员而言,在不脱离本发明的构思和原理的情况下对这些实施例进行的若干变形、改进、替换和变型,均仍落入在本发明的保护范围之内。

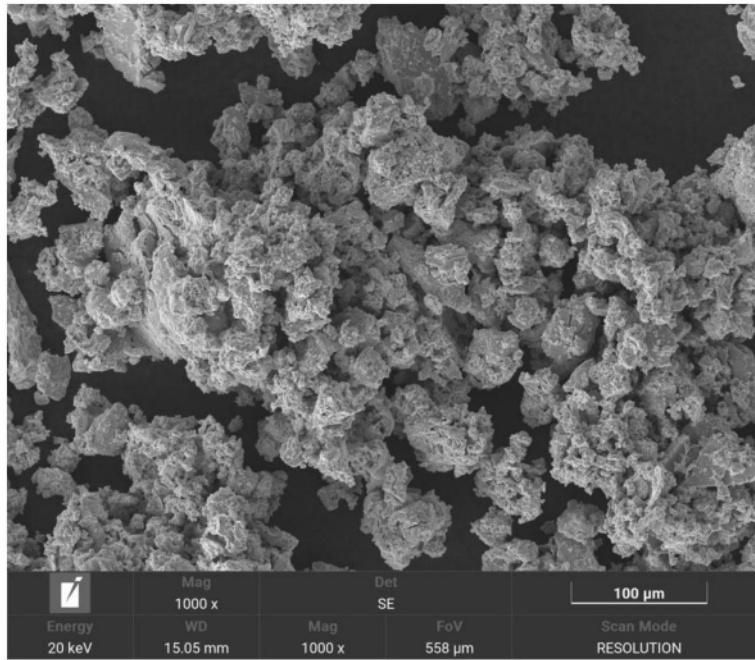


图1

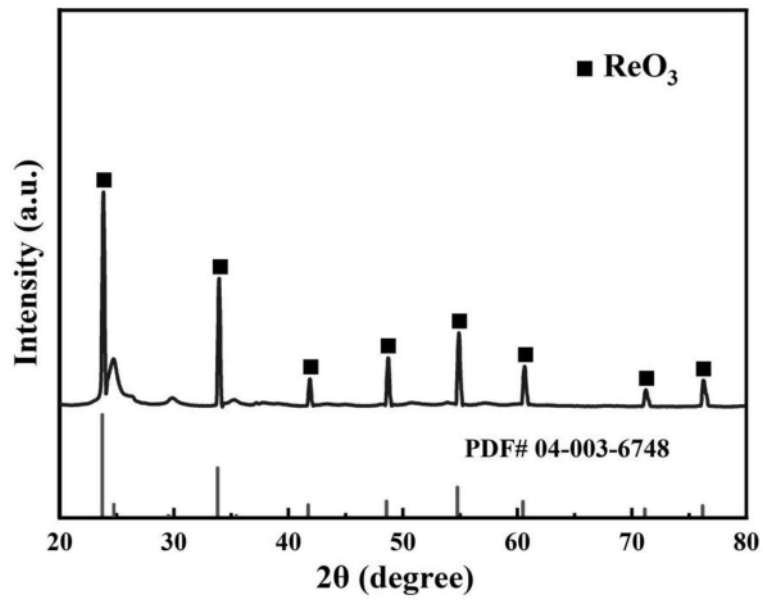


图2

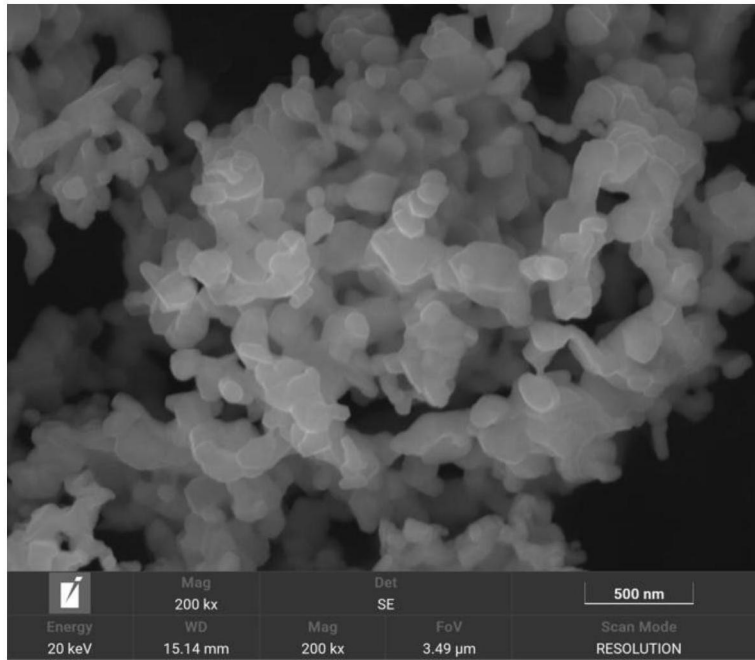


图3

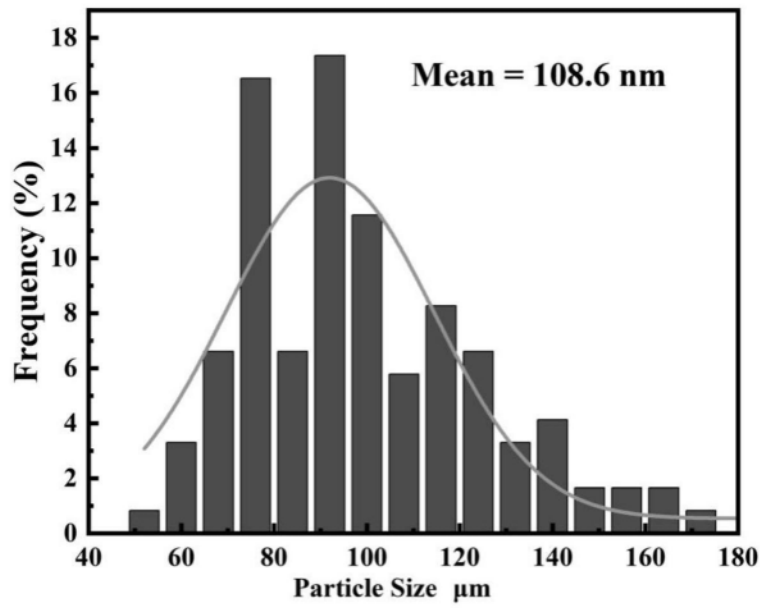


图4

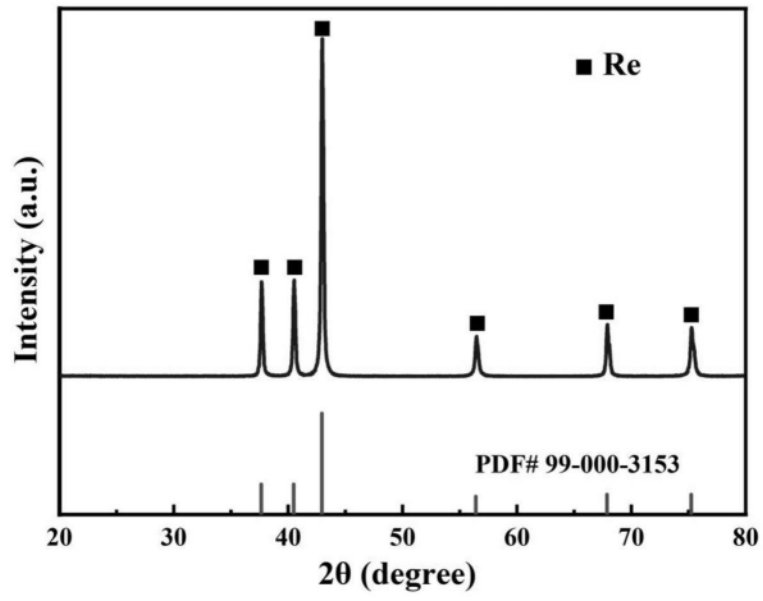


图5