

掺杂蓝钨不酸洗工艺的研究

周海红¹, 余永峰²

(1. 晋西车轴股份有限公司, 山西 太原 030027 ;
2. 澳森钨钼工业有限公司, 山西 太原 030006)

摘 要 科学分析并研究掺杂钨生产理论, 充分利用蓝钨掺杂优点, 在加强工艺改进及管理的基础上, 采用蓝钨不酸洗工艺生产得到的掺杂钨丝不仅可以保证掺杂钨丝的高温性能及一致性能, 同时降低了生产成本, 取得了良好的经济效益。

关键词 掺杂蓝钨, 制备工艺, 掺杂钨丝, 高温特性

中图分类号: TF125.2⁺41 文献标识码: A

文章编号: 1006-6543(2002)04-0032-05

STUDY ON NON-ACID WASHING PROCESS OF DOPED BLUE TUNGSTEN

ZHOU Hai-hong¹, YU Yong-feng²

(1. Jinxi Axle Co., Ltd., Taiyuan Shanxi 030027, China ;
2. Aoshen Tungsten and Molybdenum Industry Co., Ltd., Taiyuan Shanxi 030006, China)

Abstract The theory of production of doped tungsten has been analysed. On the basis of technology and management improvement, the full use of the advantage of doped blue tungsten is realized. The doped tungsten wire manufactured by non-acid washing process of blue tungsten can not only meet the requirement of sag value and consistent property, but also reduce the manufacturing cost and achieve the good economic benefits.

Key words doped blue tungsten, processing, doped tungsten wire, high temperature characteristics

在蓝色氧化钨(简称:蓝钨)中添加 K、Si、Al 等碱金属氧化物以制造掺杂钨丝在我国的工艺研究和生产中直到 70 年代中期才引起注意, 由于蓝钨在工业性能上比黄色氧化钨具有化学活性高、掺杂效应好、比表面积大、还原速率快等优点, 现已基本取代了黄钨工艺, 并且通过广大科研工作者近 30 年的不

懈努力, 已经取得了很大进展。目前已基本能满足电光源工业的需要, 但总体质量水平仍未达到国际先进水平, 并且蓝钨工艺取代黄钨工艺后, 随之而增加的掺杂钨粉酸洗工序不仅需要投入大量的资金增添新的设备和更换工艺路线, 而且酸洗后的掺杂钨粉给后续的压制成形带来了很大的难度, 同时造成

了钨坯成品率的下降,增加了生产成本。更为重要的是氢氟酸对环境保护的影响,致使酸洗液的后序处理工艺复杂、成本较高。为此,本文根据掺杂钨生产的基本理论,综合现有的设备和生产工艺对蓝钨不酸洗进行了研究,取得了很大的成效,使钨坯的质量逐年提高,生产成本逐年下降。2000 年生产钨坯 WAL 批次合格率 100%,其中 WAL-1 占 85%。由仲钨酸铵到垂熔后钨条成品率为 66.05%。

1 生产工艺

1.1 仲钨酸铵

仲钨酸铵的分子式为 $5(\text{NH}_4)_2\text{O}_{12}-\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (简称 APT),是生产掺杂钨丝的重要原材料。生产中对 APT 的化学成分和物理性能都有极其严格的要求^[1],表 1 列出 APT 的化学成分标准。

表 1 APT 的化学成分标准/ $\times 10^{-4}\%$

Si	Mo	Al	Cr	Cu	Fe	Ni	Sn	Nb	Mn	Ca
10	50	10	10	5	10	10	5	50	10	5(光谱)

APT 的物理性能主要由钨酸铵溶液的性质和蒸发结晶条件决定,其晶体结构及形貌、粒度、粒度分布以及颗粒的凝聚度不仅对上道工序 APT 轻度还原为蓝钨来说极为重要,而且对于掺杂钨丝整个生产工艺稳定及钨丝质量的一致性都有很大的影响。众所周知,只有单斜晶系六方结构的 APT 所产出的蓝钨才具有良好的掺杂效果,而针状或多角状晶体不能很好满足掺杂钨丝的要求,这是因为六方片状体 APT 结晶(见图 1)表面有许多裂缝、比表面积大、活性大^[2],而蓝钨与 APT 的骨架结构有密切联系,仍保留有 APT 的骨架,因而能吸附更多的碱金属离子 K^+ ,从而大大提高掺杂效果^[3]。

1.2 预还原处理

APT 预还原为蓝钨的生产中本研究采用 APT 氢气轻度还原法,所用设备为 11 管电

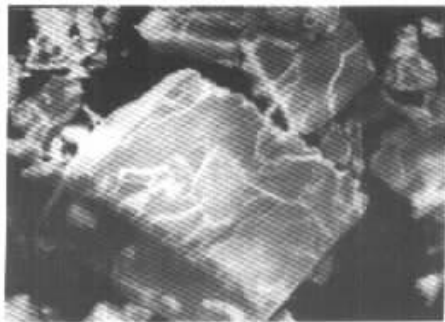
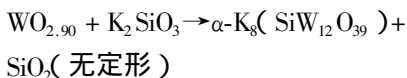
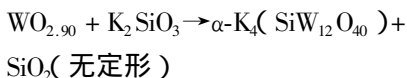


图 1 六方体片状 APT

炉 加热温区为 5 区,还原温度为 $300 \sim 450^\circ\text{C}$,此时的透气率最好, NH_3 含量最佳。 NH_3 含量对蓝钨的特性影响很大,生产中一般控制在 $0.6\% \sim 0.9\%$,蓝钨水悬浮液体 pH 值通常为 $3 \sim 4$,并且蓝钨为六方结构,化学成分为 $(\text{NH}_4)_{113}\text{WO}_{2983}\text{O}_{13}\text{H}_2\text{O}$ (简称铵钨青铜),在水溶液中具有快速离子交换能力。

1.3 掺杂蓝钨

蓝钨掺杂工序是决定钨丝下垂组织结构的基础,因此严格控制该工序的工艺才能保证掺杂的效果达到技术指标要求。在生产中本研究采用锅内层涂以搪瓷的立式掺杂锅。蓝钨的掺杂是在水悬浮液中进行的。添加顺序依次为:首先加入适量纯水和按工艺规定要求的硅酸钾溶液,然后加入蓝钨,此时悬浮液 pH 为 $12 \sim 14$,经约 1 h 的充分搅拌后,pH 值为 $5 \sim 6$ 。用适量经稀释后的盐酸调节 pH 值至 $3 \sim 4$ 后,加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,开始加热搅拌,具体反应式如下:



最后加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液后,生成溶解性的 KAlSi_3O_8 ,过剩的硅酸钾形成难溶化合物 $27\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ 。

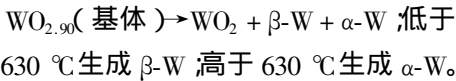
掺杂蓝钨的控制指标为: $\text{K}_2\text{O} - 0.25\%$

~ 0.34 % ;SiO₂—0.4 % ~ 0.45 % ;Al₂O₃—0.018 % ~ 0.027 % ;掺杂蓝钨平均粒度(费氏粒度)—10 ~ 16 μm。

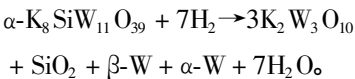
1.4 掺杂蓝钨的还原

掺杂钨粉的质量对钨丝质量起着决定性作用。掺杂钨粉的粒度和粒度组成是其重要的物理性能 ,它与还原过程的温度、时间、装料高度、氢气流量、湿度及掺杂蓝钨的原始粒度等有关。还原掺杂蓝钨除了有纯氧化钨还原的特点之外 ,还因 K、Si、Al 等碱金属的加入而有特殊的还原特性。它是氧化钨的还原和多杂钨酸盐还原的结合^[4]。

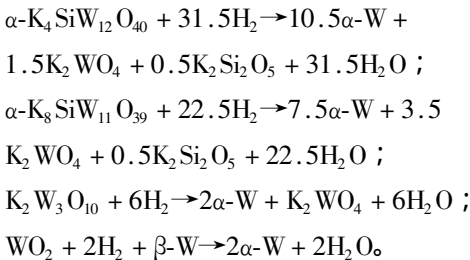
在 630 ~ 670 °C 下还原时 发生下列反应 :



在 400 ~ 600 °C 下 ,K₈ 多杂钨酸盐发生下列还原反应并生成 β - W :



在 847 °C 下氢还原时发生下列反应 :



从掺杂蓝钨的还原反应式来看 ,β-W 生成越多 ,钨粉质量越好。因为 β-W 具有复杂的体心立方结构 ,具有极大的化学活性、比表面积大、结晶台阶多、裂纹发达 ,是促进钾进入钨晶体的最重要的中间产物。因此在生产中要严格控制氢气质量。使用湿氢气比使用干氢气所生产的 β-W 含量减少约 6 倍 ,而且在二次还原过程中如果氢气中含水量过高或氧含量偏高 ,会加速钨的气相沉积过程而造成钨粉颗粒二次长大。

根据以上掺杂蓝钨还原反应的特点 ,本研究在生产中选用的还原炉为 5 温区 11 管

管式还原炉。采用两阶段还原法 ,其还原的温度曲线示于图 2。装舟量为 280 ~ 420 g ,氢气露点 ≤ - 50 °C。

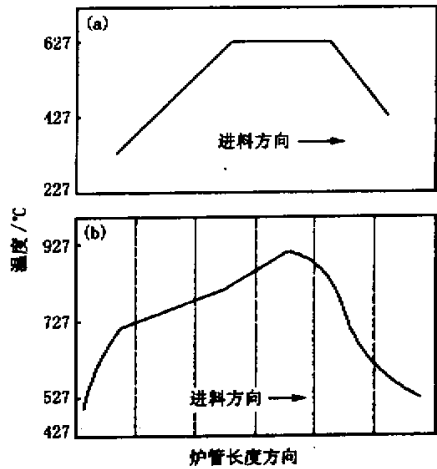


图 2 掺杂蓝钨的两阶段还原温度曲线 (a)一次还原 (b)二次还原

掺杂蓝钨经还原反应所得掺杂钨粉的氧含量 ≤ 0.26 %、平均粒度(费氏粒度)3.6 ~ 4.2 μm、粗细粉末呈正态分布、呈树枝状组织。

1.5 掺杂钨粉混合配料

本研究在生产过程中非常重视对掺杂钨粉的配料混合 ,利用 5 温区还原炉及两阶段还原法生产出的不同粒度的掺杂钨粉按一定比例进行配料 ,以达到要求的理想粒度及粒度组成。粒度组成的搭配主要依据理论比例及压制成形的钨坯条的质量情况及垂熔后钨条的各项质量情况随时进行灵活调整 ,同时为保证掺杂钨粉的质量及稳定坯条成形和烧结工艺 ,对掺杂钨粉必须进行合批混料 ,其批量为 1 t ,设备采用 V 型混料机。

1.6 掺杂钨坯的压制和烧结

1.6.1 钨坯的压制和预烧结

在生产中采用的压制设备为四柱式带侧压的 500 t 油压机。其压制工艺参数为 :钨坯

单重 1 200 g (15 mm × 15 mm × 550 mm); 单位压制压力 150 MPa; 成形剂加入量视具体压制情况确定。

在生产中采用的预烧炉为钼丝炉。其预烧工艺参数为: 预烧温度 1 100 °C, 预烧时间 30 ~ 60 min, 氢气露点 ≤ -40 °C, 预烧后钨坯密度 10.6 ~ 11.2 g/cm³。

1.6.2 钨坯的垂熔烧结

掺杂钨垂熔高温烧结后钨条中添加剂的含量列于表 2。

表 2 在钨条中添加剂的含量 / × 10⁻⁴ %

元素	在蓝钨中添加量	垂熔后钨条中的含量
K	1 600 ~ 2 500	50 ~ 70
Si	1 450 ~ 2 300	< 10
Al	150 ~ 260	< 20

因为本研究在掺杂钨条的生产中采用掺杂钨粉不酸洗工艺, 因此如何使垂熔后钨条既能保留足够的有效钾, 以保证钨丝的高温性能, 又要减少有害杂质的含量, 使钨条具有良好的加工性能, 对于垂熔工艺的合理制订就显得尤为关键。在生产中垂熔时所需功率取决于钨坯的截面积和长度, 开始加热时电流不能过大, 应小心逐步调整电流而避免温度突然上升, 以防止杂质富集区和压制疏松区局部过热而引起融化的危险, 为排除多余的有害杂质元素, 垂熔过程中在某些温区内需要延长保温时间, 即采用阶梯式的升温规范, 以保证烧结过程中完成某些特定的物理、化学反应。

掺杂钨丝的高温性能在很大程度上由钨条中孔隙度的大小和分布(见图 3、图 4)所决定。控制钨条中烧结后孔隙的体积, 减少烧结孔, 保持一定数量的掺杂孔, 使得最终垂熔后钨条中钾含量为 0.0055 % ~ 0.0065 %、钨条密度为 17.40 ~ 17.70 g/cm³ 才能使掺杂钨条的高温性能达到理想状态。经过多年的生产实践, 本研究制订了合理的烧结工艺, 采用了合理的保温电流(90 % ~ 92 % 的熔断电

流), 达到了满意的效果, 使生产成本降低, 产品质量均匀稳定。成品率及 WAL 批次合格率在全国同行业中位居前列。探索出一条蓝钨不酸洗掺杂钨丝生产工艺路线。

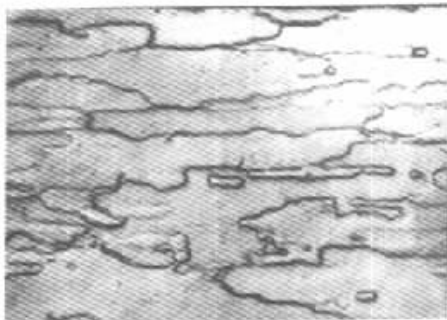


图 3 蠕变后直径 1.25 mm 钨丝的组织 × 100

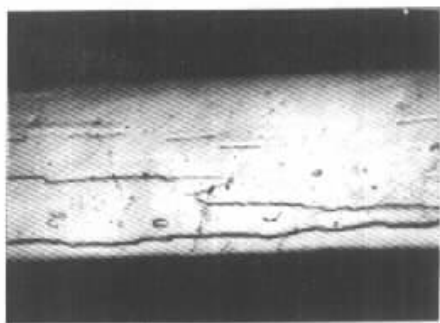


图 4 退火后直径 0.4 mm 钨丝的组织 × 100

2 结 论

(1) 运用掺杂钨生产基本理论, 在蓝钨不酸洗生产中同样能取得良好的经济效益。

(2) 原材料 APT 除对其化学成分有严格的要求外, 物理性能也极为重要。

(3) APT 预还原为蓝钨时, 还原温度应控制在 300 ~ 450 °C, 蓝钨掺杂时必须严格控制该工序的工艺。

(4) 采用两阶段还原时, 一次还原中 630 ~ 670 °C、二次还原中 847 °C 的温度区均很重要, 并在生产中要严格控制氢气质量。

(5)对掺杂钨粉配料混合应高度重视,掺杂钨条在垂熔时要使用阶梯式升温,使得最终垂熔后钨条中最佳钾含量为 0.0055% ~ 0.0065%,钨条密度为 17.40 ~ 17.70 g/cm³。

参考文献

[1] 刘光耀.掺杂钨 APT 研究[J].钨钼材料,1992,(3):1-4.

[2] Haubner R. The Reduction Mechanism of Doped Tungsten[J]. International Journal of Refractory & Hard Metals,1983(3):108-115.

[3] 印协世.钨丝生产原理工艺及其性能[M].北京:冶金工业出版社,1998.76.

[4] 刘光耀.工业钨还原机理[J].钨钼材料,1985,(1)5.

·网络信息·

2002 年欧洲粉末冶金行业青年论文竞赛已经开始

中图分类号:TF12 文献标识码:D

欧洲粉末冶金学会教育培训部开始举办 2002 年欧洲粉末冶金行业青年论文竞赛,参赛者的条件是欧洲国家粉末冶金行业的在读硕士生、博士生和三年内毕业的硕士、博士。在此之前欧洲粉末冶金学会已经在 1996 年、1998 年和 2000 年举办了三届欧洲粉末冶金行业青年论文竞赛。欧洲粉末冶金学会举办这种比赛的目的是为了激发欧洲地区的年轻学者从事粉末冶金领域科学研究的兴趣,激励年轻的科技工作者投入这一行业的科研工作。2002 年欧洲粉末冶金行业青年论文竞赛的颁奖会定于 2002 年 10 月 7~9 日在瑞典举行,届时硕士级竞赛获胜者可获得 750 欧元的奖金,博士级竞赛获胜者可获得 1 000 欧元的奖金。信息摘译自欧洲粉末冶金学会网站 [Http://www.epma.com](http://www.epma.com) (孙世杰)

·封面说明·

德国巴斯夫公司概况

德国巴斯夫成立于 1865 年,是世界著名的跨国化工公司,目前除生产 8 000 多种化工原料外,已发展成为拥有多种牌号世界领先的羰基铁粉供应商。

通过我们的工程应用中心,您可以了解更多金属注射成形(MIM)和陶瓷注射成形(CIM)的脱脂、烧结工艺。我们还通过工程应用中心向我们用户演示我们的操作工艺并个别测试用户的工艺模式。我们向用户提供技术支持,推荐合适的工艺设备并协助用户工厂开工。为达到用户的特殊要求,我们的开发人员可与用户联合开发具有特殊要求的产品。

Catamold® 是巴斯夫催化脱脂喂料的注册商标,它具有快速稳定的脱脂特点,适用于连续批量的专业化生产。脱脂烧结后产品质量稳定可靠。催化脱脂硝酸气体经燃烧对环境无污染。

巴斯夫可提供多种牌号的金属注射成形(MIM)用 Catamold® 喂料:

低合金钢系列:Catamold® FN02, Catamold® FN08, Catamold® 8620, Catamold® 42CrMo4, Catamold® 100Cr6;
 不锈钢系列:Catamold® 316L, Catamold® P. A. N. A. C. E. A., Catamold® 430, Catamold® 17-4PH, Catamold® 420, Catamold® 440C;

工具钢系列:Catamold® M2;

软磁合金系列:Catamold® F, Catamold® FeSi3, Catamold® FN50;

氧化陶瓷系列:Catamold® AO-F, Catamold® AO-H, Catamold® ZTA-FB, Catamold® TZP-A, Catamold® TZP-F;

非氧化陶瓷系列:Catamold® AN-R, Catamold® SSN-F;

钛系列:Catamold® Ti。

巴斯夫公司亦提供多种适用于粉末冶金的羰基铁粉。羰基铁粉具有超细均一的颗粒且纯度高,并具有球型颗粒和软磁特性。压制烧结后可达到近乎纯铁的理论密度。欢迎索取技术资料及商务接洽。

公司:巴斯夫中国有限公司化工品部 联系人:陈翔 邮编:100026

地址:北京市朝阳区麦子店街 37 号 电话:010-65918899 分机:6200 传真:010-85275602