

文章编号: 1005-2712(2005)01-0033-02

超细钨粉高能球磨工艺的探讨

张彩霞

(江西理工大学材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘 要: 通过 MASTERSIZR-2000 激光粒度分析仪测定钨粉粒度随球磨条件的改变而变化情况, 讨论了不同球磨时间和搅拌转速对钨粉粒度的影响。结果表明: 在球磨浓度 40%、球磨时间 70h、球料比 30:1、搅拌转速 750r/min 的条件下, 可制得 $-5.0\mu\text{m}$ 颗粒产率为 68.93% 的超细钨粉。

关键词: 超细钨粉; 高能球磨; 工艺

中图分类号: TG135.6; TF123.7² **文献标识码:** A

0 前 言

我国的钨资源占世界的 2/3, 超细钨粉的利润超过常规钨粉 30%, 超细钨粉具有广阔的市场前景: 利用它制备的超细(纳米)晶硬质合金, 已成为许多高科技领域不可缺少的材料; 微电子工业、精细化工、表面技术、航空航天工业等, 对纳米钨粉也有着很大的需求。

国内外在超细钨粉的研制方面做了大量的工作, 比较典型的制备方法主要有: 唐新和、邹志强等用联氨钨酸盐或胺钨盐为原料, 通过自还原与氢还原制得超细钨粉, 其比表面积高达 $20\sim 30\text{m}^2/\text{g}$, 该法在钨粉粒度细化上有显著进步, 但存在着金属实收率较低和成本较高等问题, 因此限制了该法在工业上的应用。此外还有氢还原三氧化钨(WO_3)法, 氢还原氯化钨(WCl_6)法, 氢还原氟化钨(WF_6)法, 碳还原法, 等离子体法等方法^[1]。本研究采用搅拌式高能球磨法来探索制取超细钨粉的新工艺。

1 实验设备及原料

实验用高能球磨机为搅拌磨机。该设备主要由搅拌筒、搅拌器、减速器、电机、升降装置等部分组成, 采用电机驱动。筒体、搅拌器均为不锈钢或聚胺酯制造。研磨介质选用的钢球硬度高、磨损小、对物料污染小, 介质球直径为 $\phi 4\text{mm}$ 。

实验用样品为工业钨粉, 原样中钨的纯度为 99.99%, 其粒度分析见表 1。

表 1 钨原样粒度分布

粒度范围	质量百分数	累计质量百分数
μm	%	%
0~2	6.1	6.1
2~4	22.3	28.4
4~6	17.4	45.8
6~8	19.9	65.7
8~10	13.1	78.8
10~12	9.9	88.7
12~14	3.5	92.2
14~16	3.4	95.6
16~18	2.7	98.3
18~	1.7	100.0

2 实验方法

因钨硬度高、比重大(理论密度为 $19.3\text{g}/\text{cm}^3$), 球磨难度大, 故选用湿法球磨工艺^[2], 固定球磨浓度 40% (给料 0.5kg, 加水 750mL), 球料比 30:1 (球 15kg) 两个参数, 对球磨时间和搅拌转速两个参数进行试验研究。采用 MASTERSIZR-2000 激光粒度分析仪进行粒度的测定, 所加分散剂为 10% 的六偏磷酸钠。

3 实验结果与讨论

3.1 球磨时间实验研究

球磨时间的长短直接影响着球磨产品的质量。一般来说, 将粗颗粒物料粉磨至 $10\mu\text{m}$ 是较为容易的, 时间也比较短, 但将 $10\mu\text{m}$ 的物料粉磨至亚微米

收稿日期: 2005-03-14

作者简介: 张彩霞 (1975-) 女, 甘肃静宁人, 硕士, 助教, 从事无机材料及电化学方面的教学与科研工作。
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

级甚至纳米级超细粉体,球磨时间往往需要延长几倍或更长。但是,随着球磨时间的延长,球耗、能耗等成本相应增加,磨机生产能力下降。因此,实际生产中必须确定合适的球磨时间^[9]。

在球磨浓度、球料比、搅拌转速(900r/min)3个条件不变的情况下,球磨时间取50、60、70h 3个水平,不加任何助磨剂的条件下进行试验(表2)。

表2 不同球磨时间钨粉的粒度分布 $w/\%$

粒度	球磨时间/h		
μm	50	60	70
0~1.0	20.95	45.01	56.00
1.0~2.0	9.88	1.99	2.20
2.0~3.0	6.05	3.90	3.74
3.0~4.0	2.95	2.60	2.41
4.0~5.0	3.04	2.95	2.62
5.0~7.0	5.02	5.54	4.59
+7.0	52.07	38.01	28.44

表3是从粒度分析报告表中选取 d_{50} 、比表面积、 $-5.0\mu\text{m}$ 颗粒产率等三个参数来考察球磨时间对钨粉性能的影响效果。

表3 球磨时间对钨粉性能的影响

球磨时间	d_{50}	比表面积	$-5.0\mu\text{m}$ 产率
h	μm	m^2/g	%
50	8.087	3.51698	42.87
60	2.906	7.50688	56.54
70	0.712	9.28346	66.97

从表2、表3中数据可以看出,随着球磨时间的延长,钨粉各粒级分布均有很大差异。延长球磨时间,钨粉粒度不断减小,球磨50h时, d_{50} 为 $8.087\mu\text{m}$,球磨60h时, d_{50} 为 $2.906\mu\text{m}$,球磨70h时, d_{50} 为 $0.712\mu\text{m}$,降低了11.4倍,说明延长球磨时间能有效降低钨粉的粒度;由表3可以看出,随着球磨时间的延长,比表面积急剧增大,球磨50h时,比表面积为 $3.51698\text{m}^2/\text{g}$,球磨70h时,比表面积为 $9.28346\text{m}^2/\text{g}$,增大了2.64倍;另外,表3进一步说明随着球磨时间的延长,细粒级含量不断增加。球磨50h时, $-1.0\mu\text{m}$ 的含量为20.95%, $-5.0\mu\text{m}$ 的含量为42.87%;球磨60h时, $-1.0\mu\text{m}$ 的含量为45.01%,增加了115%, $-5.0\mu\text{m}$ 的含量为56.54%,增加了31.7%;球磨70h时, $-1.0\mu\text{m}$ 的含量为56.00%,增加了168%, $-5.0\mu\text{m}$ 的含量为66.97%,增加了56.2%。这充分说明球磨时间对钨粉的超细粉碎影响很大,延长球磨时间能有效减小钨粉的粒度。

3.2 搅拌转速实验研究

搅拌转速的高低,直接决定介质与物料之间的作用强度,也决定了介质的运动状态。高速旋转的介质有更强的磨剥、冲击、剪切作用,从而可以增加细

粒级物料的产率,提高磨机的效率。在球磨时间为70h的条件下,对搅拌转速选取750、900r/min进行实验研究,见表4。

表4 不同搅拌转速下钨粉粒度的分布 $w/\%$

粒度	搅拌转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	
μm	750	900
0~1.0	54.91	17.15
1.0~2.0	6.25	9.69
2.0~3.0	3.38	7.06
3.0~4.0	2.06	3.66
4.0~5.0	2.33	3.77
5.0~7.0	4.08	6.49
+7.0	26.99	52.18

表5 搅拌转速对钨粉性能的影响

搅拌转速	d_{50}	比表面积	$-5.0\mu\text{m}$ 产率
r/min	μm	m^2/g	%
750	0.807	8.4875	68.93
900	7.843	3.15266	41.33

表5是从粒度分析报告表中选取 d_{50} 、比表面积、 $-5.0\mu\text{m}$ 颗粒产率等三个参数来考察搅拌转速对钨粉性能的影响效果。

结果表明,当转速从750 r/min增至900 r/min时,比表面积、 $-5.0\mu\text{m}$ 颗粒的产率都呈明显下降趋势。这主要是因为,高速运转时,冲击作用力更强,研磨作用相对减弱;而当颗粒细磨至 $5.0\mu\text{m}$ 左右时,细颗粒结构趋于完整,继续细化,需较强研磨作用,即低速运转效果更佳。同时能够得到分布均匀且粒度分布范围较窄的粉磨产品。另外,转速较低,噪音变小,机体发热减缓,能量利用率增强。

4 结 论

(1)在搅拌式高能球磨法制备超细钨粉的过程中,球磨时间对钨粉性能的影响很大。延长球磨时间能有效降低钨粉颗粒的粒径,但随着球磨时间的延长,颗粒间的相互作用力愈来愈强,团聚愈严重。

(2)搅拌转速对钨粉的超细粉碎影响也比较大,延长球磨时间,适当降低搅拌转速。

(3)在球磨浓度40%、时间70h、球料比30:1、搅拌转速750 r/min的条件下,可制得 $-5.0\mu\text{m}$ 颗粒产率为68.93%的超细钨粉。

参考文献:

- [1] 陈绍衣.超细钨粉、碳化钨粉研制方法的评述—推荐用传统流程生产超细碳化钨粉[J].中国钨业,1999,(5~6): 146~149.
- [2] 范景莲,马运柱,刘涛,等.高能球磨制备纳米 WC-8Co 复合粉末[J].中国钨业,2004,(4):22~25.
- [3] 杨久流,罗家珂.高纯锆英石湿法超细磨矿工艺参数的研究[J].矿冶,2001,(1):27~30.

(下转第40页)

表 2 方法精密度 g/t

试样编号	试样名称	单次测定结果	平均	标准偏差	变异系数 %
301	铜精矿	1108 1120	1129	16	1.42
		1127 1130			
		1150 1125			
		1158 1138			
		1112 1110			
302	铜精矿	1137	1109	14	1.26
		1103 1102			
		1095 1114			
		1138 1117			
		1103 1118			
		1120 1090			
		1101			

表 3 试样分析结果对照 g/t

试样编号	试样名称	本法	火试金法	稀盐酸介质的原子吸收法
301	铜精矿	1138	1087	1215
302	铜精矿	1117	1078	1192

3 结 论

(1)溶液低温加热赶氨至溶液体积 10~12mL。目的是赶去溶液中的过量氨水,但必须保证有适量的游离氨存在(约 0.2mL),保持 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 等化学组成不变。此时溶液的 pH 值约为 9,有微量的游离氨存在,使得铜、锌、银离子络合平衡移动维持动态不变。试验发现,溶液低温加热赶氨至溶液体积过小或过大,都会使得结果偏低很多。

(2)本法需在 2%乙醇和 1.5%氨水介质中,测量银溶液的吸光度。

(3)本试验方法具有简便,结果准确,重现性好等优点。

参考文献:

- [1] 马陈武.铜精矿中银的原子吸收快速测定[J].分析试验室,1986,(7):61.
- [2] GB/T3884.1-2000.铜精矿化学分析方法—金和银量的测定[S].
- [3] 北京矿冶研究总院编写小组.矿石及有色金属分析手册[M].北京:冶金工业出版社,1990.24-196.

Determination of Silver Content in Copper Concentrates by Atomic Absorption Spectrophotometry in Oxyammonia Medium

Ji He-long

(Tieshanlong Tungsten Mine,Yudu 342307, Jiangxi,China)

Abstract: The sample is dissolved in nitric acid and potassium, the Cu ,Zn and Ag are generated precipitately ammino-compex and seperated from Fe, Al, Hg, Pb and Mn in the ammonia-ammonia water-ethyl solution. The content of silver at the solution is determinated with atomic absorption spectrophotometer method at 328.1nm, sensitivity of the method is $0.033\mu\text{g/mL}$,1%absorption and detection limit is $0.024\mu\text{g/mL}$.

Key words: copper concentranes; determination of silver content; silverammnes ion; atomic absorption

(上接第 34 页)

The Researches in Technology of High-energy Ball Mill for Ultrafine Tungsten Powder

ZHANG Cai-xia

(School of Material and Chemistry Engineering, Jiangxi university of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract:The size of tungsten powder which is changed along the conditions of ball mill is determinated by MASTERSIZR-2000 laser analyser, and the effect on the size of tungsten powder of the grinding time and rotating speed is discussed also. The results show that the ultrafine tungstem powder with the size of $-5.0\mu\text{m}$ can be obtained in the conditions which the grinding dense is 40%, the grinding time is 70h, the ratio of materials is 30:1,and the speed of rotation is 750r/min.

Key words: ultrafine tungsten powder; high-energy ball mill; technology