



一種工業藍色氧化鎢相成分的爐前快速檢測方法

CN 102608143 B

摘要

本發明公開了一種工業藍色氧化鎢相成分的爐前快速檢測方法，先是採用研磨、劃擦或擠壓的方式破碎工業藍色氧化鎢的假顆粒，使假顆粒表層和芯部的顏色都清晰呈現出來；然後將所述工業藍色氧化鎢的假顆粒的表層和芯部的顏色與已知相成分工業藍色氧化鎢的顏色進行比對，確定所述工業藍色氧化鎢產品相成分。該方法可以實現在爐前對工業藍色氧化鎢相成分進行快速檢測，短時間內即可完成，具有方法簡便，測試費用低，測試結果誤差小、穩定可靠的特點，對於指導和控制工業藍色氧化鎢的生產具有重要意義。

說明

一種工業藍色氧化鎢相成分的爐前快速檢測方法

技術領域

本發明涉及對金屬冶煉結果的檢測，特別是涉及一種工業藍色氧化鎢相成分的爐前快速檢測方法。

背景技術

藍色氧化鎢又稱 β -氧化鎢，分子式為 $12(\text{WO}_3)$ 或 $2\text{W}_2\text{O}_7$ ，屬於四方晶系。工業藍色氧化鎢（簡稱藍鎢）是全部或部份含有藍色氧化鎢的工業產品，它已經成為生產高品質鎢粉的重要原料。根據生產工藝不同，工業藍色氧化鎢還含有黃色氧化鎢 (WO_3) 和/或紫色氧化鎢 ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 或 $\text{WO}_{2.72}$)，甚至還含有微量仲鎢酸銨 ($5(\text{NH}_4)_{20}\cdot 12\text{W}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和/或氨鎢青銅 ($(\text{NH}_4)_{20}\cdot 12\text{W}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 等。國家標準 GB/T3457-1998《氧化鎢》規定藍鎢相成分中， $\text{WO}_2.9$ 不少於 70%，但事實上由於原料物性和生產中工藝參數的波動，工業藍色氧化鎢產品相成分也會發生波動， $\text{WO}_2.9$ 含量可能會少於 70% 這個國家標準。通過 X 射線衍射方法可以比較準確地測定工業藍色氧化鎢中 $\text{WO}_2.9$ 相成分，目前工業上通常採用 X 射線衍射法測定工業藍色氧化鎢的相成分，在測試過程中，需要利用 X 射線衍射儀分別測定待測工業藍色氧化鎢以及標準試樣中 WO_3 和 $\text{WO}_{2.72}$ 相的衍射峰強度和/或衍射峰面積大小，求出比值，進而計算 $\text{WO}_2.9$ 和 $\text{WO}_{2.72}$ 三相的含量，這種檢測方法，設備昂貴、測試費用較高並且測試週期較長，測試結果有滯後性，比較適合在產品最終性能檢測或相成分的仲裁時候使用，並不適合爐前即時監測產品的相成分，以便快速調節生產參數，實現工業藍色氧化鎢相成分的動態可控。

本發明的目的在於克服現有技術之不足，提供一種工業藍色氧化鎢相成分的爐前快速檢測方法，可以實現在爐前對工業藍色氧化鎢相成分進行快速檢測，短時間內即可完成，具有方法簡便，測試費用低，測試結果誤差小、穩定可靠的特點，對於指導和控制工業藍色氧化鎢的生產具有重要意義。

本發明解決其技術問題所採用的技術方案是：一種工業藍色氧化鎢相成分的爐前快速檢測方法，是採用仲鎢酸銨 $5(\text{NH}_4)_{20}\cdot 12\text{W}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或黃色氧化鎢 WO_3 為原材料來製作出工業藍色氧化鎢；

其包括如下步驟：



a. 採用研磨、劃擦或擠壓的方式破碎工業藍色氧化鎢的假顆粒，使假顆粒表層和芯部的顏色都清晰呈現出來；

b. 將所述工業藍色氧化鎢的假顆粒的表層和芯部的顏色與已知相成分工業藍色氧化鎢的顏色進行比對，確定所述工業藍色氧化鎢產品相成分。

所述已知相成分工業藍色氧化鎢的顏色來自于預先所建立的含有已知相成分工業藍色氧化鎢的試樣庫的樣品，所述樣品的相成分是採用 X 射線衍射法測定獲得；該試樣庫中包含有相成分在一個預設區間中的若干已知相成分工業藍色氧化鎢的樣品，以獲得該預設區間相成分與樣品的顏色之間的一一對應關係。

顏色來自于預先所建立的含有已知相成分工業藍色氧化鎢的顏色卡片庫的卡片，該卡片的製作來自於以下步驟：

採用 X 射線衍射法測定出若干工業藍色氧化鎢的樣品的相成分，並使這些樣品的相成分處在一個預設區間中；

用已知相成分工業藍色氧化鎢的樣品和該樣品所對應的顏色製作出該顏色與工業藍色氧化鎢相成分成對應關係的卡片。

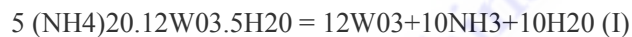
所述相成分的預設區間為相成分 35%~95%。

在爐前確定工業藍色氧化鎢產品相成分時，所述工業藍色氧化鎢的生產工藝條件與所述已知相成分工業藍色氧化鎢的樣品的生產工藝條件相同或相近。

所述的工藝條件相近是指工藝條件的偏離值在預定的範圍內。

本發明的一種工業藍色氧化鎢相成分的爐前快速檢測方法，是基於這樣的原理來實現的。

以仲鎢酸銨 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 或黃色氧化鎢 WO_3 為原料。 $[0016]$ 當仲鎢酸銨 $5(NH_4)_2O \cdot WWO_3 \cdot 5H_2O$ 在回轉窯或者推舟爐中被加熱到 $300^\circ C$ 以上時，發生式(I)中反應，生成黃色氧化鎢 WO_3 、氨氣 NH_3 和水蒸氣 H_2O 。



式(I)中的反應產物氨氣 NH_3 或者其他方式引入的氨氣 NH_3 會在鎢氧化物 WO_x ($2 < x < 3$) 催化作用下發生式(2)中反應，生成還原性氣體氫氣 H_2 。



式(1)中的反應產物黃色氧化鎢 WO_3 或原料黃色氧化鎢 WO_3 會與式(2)中的反應產物氫氣 H_2 和/或其他方式引入的氫氣 H_2 發生式(3)中的還原反應，生成藍色氧化鎢 $WO_{2.9}$ 和水蒸氣 H_2O 。



式(3)中的反應產物藍色氧化鎢 $WO_{2.9}$ 會與式(I)中的反應產物氫氣 H_2 和/或其他方式引入的氫氣 H_2 發生式(4)中的還原反應，生成紫色氧化鎢 $WO_{2.72}$ 和水蒸氣 H_2O 。



由於原料仲鎢酸銨 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 或黃色氧化鎢 WO_3 的粒徑大小、還原溫度、還原氣氛、還原速度或者實際還原過程的變化，工業藍色氧化鎢產品的 $WO_{2.9}$ 相成分會隨之變化。工業藍色氧化鎢相成分不同，產品的外部 and 芯部顏色也會不同，通過與已知相成分工業藍色氧化鎢的顏色對比，可以在爐前準確、快速判定這種產品的相成分。如果不屬於所需求的相成分，可以及時對生產工藝參數進行調整，從而穩定生產出含目標 $WO_{2.9}$ 相成分的工業藍色氧化鎢產品。

仲鎢酸銨 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 的顆粒粒徑通常為 $20 \mu m \sim 50 \mu m$ 。以仲鎢酸銨 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 為原料，煅燒、還原製備的工業藍色氧化鎢產品基本保持仲鎢酸銨 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 的顆粒形狀和外觀，顆粒尺寸略小。由於還原過程的不同步性，



在這種工業藍色氧化鎢產品的假顆粒中，從假顆粒表層到芯部呈現梯度變化，WO₃ 相逐漸增多，WO_{2.72} 相逐漸減少，因而顏色也呈現梯度變化。為了準確知道工業藍色氧化鎢的顏色，確定工業藍色氧化鎢的平均相成分，需要通過研磨、劃擦、擠壓等方式破碎工業藍色氧化鎢假顆粒，使假顆粒表層和芯部的顏色都清晰呈現出來。

[0026] 為了準確、快速通過比對顏色確定工業藍色氧化鎢中 WO_{2.9}(相成分，可以首先建立一組含有已知相成分工業藍色氧化鎢(用國家標準 GB/T 3457-1998《氧化鎢》中規定的 X 射線衍射法檢測)的標準試樣庫。應盡可能從 35%~95% WO_{2.9}(相成分間，按照等比排列，每間隔 5%的 WO_{2.9}(相成分(間隔越小，準確度越高)選取一個標準試樣，建立工業藍色氧化鎢標準試樣庫。標準試樣的化學性能穩定較好，可以在三個月內更換一次標準試樣。爐前檢測時，可以直接將剛生產的工業藍色氧化鎢產品與標準試樣庫的試樣顏色進行比對，從而確定工業藍色氧化鎢的 WO_{2.9}(相成分。

同時，也可以確定標準試樣庫中試樣的數碼顏色，建立可以比對的顏色卡片庫，爐前檢測時，可以直接將剛生產的工業藍色氧化鎢產品與顏色卡片庫中的顏色進行比對，從而確定工業藍色氧化鎢的 WO_{2.9}(相成分。

需要注意的是，由於生產工藝不同，即便工業藍色氧化鎢中含有相同 WO_{2.9}(相成分，如果 WO_{2.72} 和 WO₃ 相成分不同，產品的顏色也會不相同。例如，WO₃、WO_{2.90} 和 WO_{2.72} 分別為 5%、80%和 15%的工業藍色氧化鎢與 WO₃、WO_{2.90} 和 WO_{2.72} 分別為 15%、80%和 5%的工業藍色氧化鎢，它們的 WO_{2.90} 相成分是相同的，但是顏色有差異，前者顏色更深一些。因而，在採用本發明對工業藍色氧化鎢相成分進行判定時，需要選擇與相同或相近工藝條件生產的產品進行顏色比對。

本發明的有益效果是，由於採用了研磨、劃擦或擠壓的方式破碎工業藍色氧化鎢的假顆粒，使假顆粒表層和芯部的顏色都清晰呈現出來；然後將所述工業藍色氧化鎢的假顆粒的表層和芯部的顏色與已知相成分工業藍色氧化鎢的顏色進行比對，確定所述工業藍色氧化鎢產品相成分。該方法可以實現在爐前對工業藍色氧化鎢相成分進行快速檢測，短時間內即可完成，具有方法簡便，測試費用低，測試結果誤差小、穩定可靠的特點，對於指導和控制工業藍色氧化鎢的生產具有重要意義。

以下結合附圖及實施例對本發明作進一步詳細說明；但本發明的一種工業藍色氧化鎢相成分的爐前快速檢測方法不局限於實施例。

具體實施方式

實施例

本發明的一種工業藍色氧化鎢相成分的爐前快速檢測方法，是採用仲鎢酸銨 5 (NH₄)₂₀.12WO₃.5H₂O 或黃色氧化鎢 WO₃ 為原材料來製作出工業藍色氧化鎢；其包括如下步驟：

- a. 採用研磨、劃擦或擠壓的方式破碎工業藍色氧化鎢的假顆粒，使假顆粒表層和芯部的顏色都清晰呈現出來；
- b. 將所述工業藍色氧化鎢的假顆粒的表層和芯部的顏色與已知相成分工業藍色氧化鎢的顏色進行比對，確定所述工業藍色氧化鎢產品相成分。

所述已知相成分工業藍色氧化鎢的顏色來自於預先所建立的含有已知相成分工業藍色氧化鎢的試樣庫的樣品，所述樣品的相成分是採用 X 射線衍射法測定獲得；該試樣庫中包含有相成分在一個預設區間中的若干已知相成分工業藍色氧化鎢的樣品，以獲得該預設區間相成分與樣品的顏色之間的一一對應關係。



顏色来自于预先所建立的含有已知相成分工业蓝色氧化钨的颜色卡片库的卡片,该卡片的製作来自于以下步骤:

採用 X 射線衍射法測定出若干工业蓝色氧化钨的樣品的相成分,並使這些樣品的相成分處在一個預設區間中;

用已知相成分工业蓝色氧化钨的樣品和該樣品所對應的顏色製作出該顏色與工业蓝色氧化钨相成分成對應關係的卡片。

所述相成分的預設區間為相成分 35%~95%。

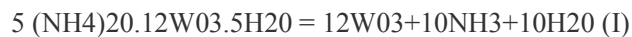
在爐前確定工业蓝色氧化钨產品相成分時,所述工业蓝色氧化钨的生產工藝條件與所述已知相成分工业蓝色氧化钨的樣品的生產工藝條件相同或相近。

所述的工藝條件相近是指工藝條件的偏離值在預定的範圍內。

本發明的一種工业蓝色氧化钨相成分的爐前快速檢測方法,是基於這樣的原理來實現的。

以仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 或黃色氧化钨 WO_3 為原料。

當仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 在回轉窯或者推舟爐中被加熱到 $300^\circ C$ 以上時,發生式(I)中反應,生成黃色氧化钨 WO_3 、氨氣 NH_3 和水蒸氣 H_2O 。



式(I)中的反應產物氨氣 NH_3 或者其他方式引入的氨氣 NH_3 會在钨氧化物 WO_x ($2 < x < 3$) 催化作用下發生式(2)中反應,生成還原性氣體氫氣 H_2 。



式(1)中的反應產物黃色氧化钨 WO_3 或原料黃色氧化钨 WO_3 會與式(2)中的反應產物氫氣 H_2 和/或其他方式引入的氫氣 H_2 發生式(3)中的還原反應,生成藍色氧化钨 $WO_{2.9}$ (和水蒸氣 H_2O 。



式(3)中的反應產物藍色氧化钨 $WO_{2.9}$ (會與式(I)中的反應產物氫氣 H_2 和/或其他方式引入的氫氣 H_2 發生式(4)中的還原反應,生成紫色氧化钨 $WO_{2.72}$ 和水蒸氣!120。



由於原料仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 或黃色氧化钨 WO_3 的粒徑大小、還原溫度、還原氣氛、還原速度或者實際還原過程的變化,工业蓝色氧化钨產品的 $WO_{2.9}$ (相成分會隨之變化。工业蓝色氧化钨相成分不同,產品的外部 and 芯部顏色也會不同,通過與已知相成分工业蓝色氧化钨的顏色對比,可以在爐前準確、快速判定這種產品的相成分。如果不屬於所需求的相成分,可以及時對生產工藝參數進行調整,從而穩定生產出含目標 $WO_{2.9}$ (相成分的工业蓝色氧化钨產品。

仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 的顆粒粒徑通常為 $20 \mu m$ ~ $50 \mu m$ 。以仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 為原料,煅燒、還原製備的工业蓝色氧化钨產品基本保持仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 的顆粒形狀和外觀,顆粒尺寸略小。由於還原過程的不同步性,在這種工业蓝色氧化钨產品的假顆粒中,從假顆粒表層到芯部呈現梯度變化, WO_3 相逐漸增多, $WO_{2.72}$ 相逐漸減少,因而顏色也呈現梯度變化。為了準確知道工业蓝色氧化钨的顏色,確定工业蓝色氧化钨的平均相成分,需要通過研磨、劃擦、擠壓等方式破碎工业蓝色氧化钨假顆粒,使假顆粒表層和芯部的顏色都清晰呈現出來。

為了準確、快速通過比對顏色確定工业蓝色氧化钨中 $WO_{2.9}$ (相成分,可以首先建立一組含有已知相成分工业蓝色氧化钨(用國家標準 GB/T 3457-1998《氧化钨》中規定的 X 射線衍射法檢測)的標準試樣庫。應盡可能從 35%~95% $WO_{2.9}$ (相成分間,按照等比排列,每間隔 5%的 $WO_{2.9}$ (相成分(間隔越小,準確度越高)選取一個標準試樣,建立工业蓝色氧化



钨标准试样库。标准试样的化学性能稳定较好,可以在三个月内更换一次标准试样。炉前检测时,可以直接将刚生产的工业蓝色氧化钨产品与标准试样库的试样颜色进行对比,从而确定工业蓝色氧化钨的 WO_{2.9}(相成分)。

同时,也可以确定标准试样库中试样的数码颜色,建立可以对比的颜色卡片库,炉前检测时,可以直接将刚生产的工业蓝色氧化钨产品与颜色卡片库中的颜色进行对比,从而确定工业蓝色氧化钨的 WO_{2.9}(相成分)。

需要注意的是,由于生产工艺不同,即便工业蓝色氧化钨中含有相同 WO_{2.9}(相成分),如果 WO_{2.72} 和 WO₃ 相成分不同,产品的颜色也会不相同。例如,WO₃、WO_{2.90} 和 WO_{2.72} 分别为 5%、80%和 15%的工业蓝色氧化钨与 WO₃、WO_{2.90} 和 WO_{2.72} 分别为 15%、80%和 5%的工业蓝色氧化钨,它们的 WO_{2.90} 相成分是相同的,但是颜色有差异,前者颜色更深一些。因而,在采用本发明对工业蓝色氧化钨相成分进行判定时,需要选择与相同或相近工艺条件生产的产品进行颜色对比。[0059] 以下采作两个具体实施例来说明采用该方法在炉前对工业蓝色氧化钨相成分进行快速检测,短时间内即可完成,具有方法简便,测试费用低,测试结果误差小、稳定可靠的特点。

实施例一,

在炉前将适量新产出的工业蓝色氧化钨产品和已知相成分工业蓝色氧化钨放入研钵中研磨细,平铺压实。或者在炉前将适量工业蓝色氧化钨产品和已知相成分工业蓝色氧化钨放置在毛玻璃上,用硬物刮擦两种样品,在毛玻璃表面呈现出两种样品的刮痕。通过颜色对比,确定工业蓝色氧化钨产品的颜色和 85% WO_{2.90} 相成分的工业蓝色氧化钨试样颜色相同,从而在炉前快速判定这种工业蓝色氧化钨的 WO_{2.9}(相成分为 85% WO_{2.9})。

再用 X 射线衍射法测定这种工业蓝色氧化钨的 WO_{2.90} 相成分是 85.5 % (如图 1 所示),说明本发明的判定结果与 X 射线衍射法测定结果非常接近,最大误差为 0.5 %,结果比较精确可信。图 1 是这种工业蓝色氧化钨产品 X 射线衍射图谱,可以看出该产品中含有 WO₃、WO_{2.90} 和 WO_{2.72} 三种物相。

实施例二,

通过 X 射线衍射法测定试样库中部份工业蓝色氧化钨的相成分,建立含有已知工业蓝色氧化钨相成分的颜色卡片库。比如,X 射线衍射法确定 WO_{2.9}(相成分=70%的工业蓝色氧化钨颜色为(RGB:7, 69, 115);75%的颜色为(RGB=13,43,105);80%的颜色为(RGB:10, 34, 86);85% 的颜色为(RGB:2, 20, 94);90% 的颜色为(RGB:9,20,, 100) ,,

在炉前将适量工业蓝色氧化钨产品放入研钵中研磨细,平铺压实。或者在炉前将适量工业蓝色氧化钨产品放置在毛玻璃上,用硬物刮擦样品,在毛玻璃表面呈现出这种样品的刮痕。通过与上述颜色卡片库的卡片进行对比,确定工业蓝色氧化钨产品的颜色介于深蓝(WO_{2.9}(相成分为 80%工业蓝色氧化钨的颜色)和蓝黑(WO_{2.9}(相成分为 85%工业蓝色氧化钨的颜色)之间,颜色略偏向于蓝黑,从而在炉前快速判定这种工业蓝色氧化钨的 WO_{2.9Q} 相成分为 83%。

再用 X 射线衍射法测定这种工业蓝色氧化钨的 WO_{2.9Q} 相成分 82.8%~83.4% (如图 2 所示),说明本发明的判定结果与 X 射线衍射法测定结果非常接近,最大误差为 0.4%,结果比较精确可信。图 2 是这种工业蓝色氧化钨产品 X 射线衍射图谱,可以看出该产品中含有 WO₃、WO_{2.90} 和 WO_{2.72} 三种物相。

上述实施例仅用来进一步说明本发明的一种工业蓝色氧化钨相成分的炉前快速检测方法,但本发明并不局限于实施例,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均落入本发明技术方案的保护范围内。