



一种工业蓝色氧化钨相成分的炉前快速检测方法 CN 102608143 B

摘要

本发明公开了一种工业蓝色氧化钨相成分的炉前快速检测方法, 先是采用研磨、划擦或挤压的方式破碎工业蓝色氧化钨的假颗粒, 使假颗粒表层和芯部的颜色都清晰呈现出来; 然后将所述工业蓝色氧化钨的假颗粒的表层和芯部的颜色与已知相成分工业蓝色氧化钨的颜色进行比对, 确定所述工业蓝色氧化钨产品相成分。该方法可以实现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, 对于指导和控制工业蓝色氧化钨的生产具有重要意义。

说明

一种工业蓝色氧化钨相成分的炉前快速检测方法

技术领域

本发明涉及对金属冶炼结果的检测, 特别是涉及一种工业蓝色氧化钨相成分的炉前快速检测方法。

背景技术

蓝色氧化钨又称 β -氧化钨, 分子式为 $12(058$ 或 W_2O_9), 属于四方晶系。工业蓝色氧化钨(简称蓝钨)是全部或部份含有蓝色氧化钨的工业产品, 它已经成为生产高品质钨粉的重要原料。根据生产工艺不同, 工业蓝色氧化钨还含有黄色氧化钨(WO_3)和/或紫色氧化钨($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 或 $\text{WO}_{2.72}$), 甚至还含有微量仲钨酸铵($5(\text{NH}_4)_{20.12}\text{W}_{03.5}\text{H}_{20}$)和/或氨钨青铜($(\text{NH}_4)_{20.12}\text{W}_{03.5}\text{H}_{20}$)等。国家标准 GB/T3457-1998《氧化钨》规定蓝钨相成分中, W_2O_9 不少于 70%, 但事实上由于原料物性和生产中工艺参数的波动, 工业蓝色氧化钨产品相成分也会发生波动, W_2O_9 含量可能会少于 70% 这个国家标准。通过 X 射线衍射方法可以比较准确地测定工业蓝色氧化钨中 W_2O_9 相成分, 目前工业上通常采用 X 射线衍射法测定工业蓝色氧化钨的相成分, 在测试过程中, 需要利用 X 射线衍射仪分别测定待测工业蓝色氧化钨以及标准试样中 WO_3 和 $\text{WO}_{2.72}$ 相的衍射峰强度和/或衍射峰面积大小, 求出比值, 进而计算 W_2O_9 和 $\text{WO}_{2.72}$ 三相的含量, 这种检测方法, 设备昂贵、测试费用较高并且测试周期较长, 测试结果有滞后性, 比较适合在产品最终性能检测或相成分的仲裁时候使用, 并不适合炉前实时监测产品的相成分, 以便快速调节生产参数, 实现工业蓝色氧化钨相成分的动态可控。

本发明的目的在于克服现有技术之不足, 提供一种工业蓝色氧化钨相成分的炉前快速检测方法, 可以实现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, 对于指导和控制工业蓝色氧化钨的生产具有重要意义。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是: 一种工业蓝色氧化钨相成分的炉前快速检测方法, 是采用仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_{20.12}\text{W}_{03.5}\text{H}_{20}$ 或黄色氧化钨 WO_3 为原材料来制作出工业蓝色氧化钨;

其包括如下步骤:



a.采用研磨、划擦或挤压的方式破碎工业蓝色氧化钨的假颗粒,使假颗粒表层和芯部的颜色都清晰呈现出来;

b.将所述工业蓝色氧化钨的假颗粒的表层和芯部的颜色与已知相成分工业蓝色氧化钨的颜色进行比对,确定所述工业蓝色氧化钨产品相成分。

所述已知相成分工业蓝色氧化钨的颜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试样库的样品,所述样品的相成分是采用 X 射线衍射法测定获得;该试样库中包含有相成分在一个预设区间中的若干已知相成分工业蓝色氧化钨的样品,以获得该预设区间相成分与样品的颜色之间的一一对应关系。

颜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,该卡片的制作来自于以下步骤:

采用 X 射线衍射法测定出若干工业蓝色氧化钨的样品的相成分,并使这些样品的相成分处在一个预设区间中;

用已知相成分工业蓝色氧化钨的样品和该样品所对应的颜色制作出该颜色与工业蓝色氧化钨相成分成对应关系的卡片。

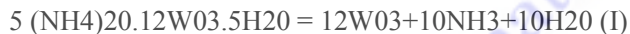
所述相成分的预设区间为相成分 35%~95%。

在炉前确定工业蓝色氧化钨产品相成分时,所述工业蓝色氧化钨的生产工艺条件与所述已知相成分工业蓝色氧化钨的样品的生产工艺条件相同或相近。

所述的工艺条件相近是指工艺条件的偏离值在预定的范围内。

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,是基于这样的原理来实现的。

以仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 或黄色氧化钨 WO_3 为原料。[0016] 当仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot WWO_3.5H_2O$ 在回转窑或者推舟炉中被加热到 $300^\circ C$ 以上时,发生式(I)中反应,生成黄色氧化钨 WO_3 、氨气 NH_3 和水蒸气 H_2O 。



式(I)中的反应产物氨气 NH_3 或者其他方式引入的氨气 NH_3 会在钨氧化物 WO_x ($2 \leq x \leq 3$) 催化作用下发生式(2)中反应,生成还原性气体氢气 H_2 。



式(1)中的反应产物黄色氧化钨 WO_3 或原料黄色氧化钨 WO_3 会与式(2)中的反应产物氢气 H_2 和/或其他方式引入的氢气 H_2 发生式(3)中的还原反应,生成蓝色氧化钨 $WO_{2.9}$ (和水蒸气 H_2O)。



式(3)中的反应产物蓝色氧化钨 $WO_{2.9}$ 会与式(I)中的反应产物氢气 H_2 和/或其他方式引入的氢气 H_2 发生式(4)中的还原反应,生成紫色氧化钨 $WO_{2.72}$ 和水蒸气 H_2O 。



由于原料仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 或黄色氧化钨 WO_3 的粒径大小、还原温度、还原气氛、还原速度或者实际还原过程的变化,工业蓝色氧化钨产品的 $WO_{2.9}$ (相成分会随之变化。工业蓝色氧化钨相成分不同,产品的外部 and 芯部颜色也会不同,通过与已知相成分工业蓝色氧化钨的颜色对比,可以在炉前准确、快速判定这种产品的相成分。如果不属于所需求的相成分,可以及时对生产工艺参数进行调整,从而稳定生产出含目标 $WO_{2.9}$ (相成分的工业蓝色氧化钨产品。

仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 的颗粒粒径通常为 $20 \mu m \sim 50 \mu m$ 。以仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 为原料,煅烧、还原制备的工业蓝色氧化钨产品基本保持仲钨酸铵 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 的颗粒形状和外观,颗粒尺寸略小。由于还原过程的不同步性,



在这种工业蓝色氧化钨产品的假颗粒中,从假颗粒表层到芯部呈现梯度变化,WO₃ 相逐渐增多,WO₂ 相逐渐减少,因而颜色也呈现梯度变化。为了准确知道工业蓝色氧化钨的颜色,确定工业蓝色氧化钨的平均相成分,需要通过研磨、划擦、挤压等方式破碎工业蓝色氧化钨假颗粒,使假颗粒表层和芯部的颜色都清晰呈现出来。

[0026] 为了准确、快速通过比对颜色确定工业蓝色氧化钨中 WO_{2.9}(l相成分,可以首先建立一组含有已知相成分工业蓝色氧化钨(用国家标准 GB/T 3457-1998《氧化钨》中规定的 X 射线衍射法检测)的标准试样库。应尽可能从 35%~95% WO_{2.9}(l 相成分间,按照等比排列,每间隔 5%的 WO_{2.9}(l相成分(间隔越小,准确度越高)选取一个标准试样,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比对,从而确定工业蓝色氧化钨的 WO_{2.9}(l相成分。

同时,也可以确定标准试样库中试样的数码颜色,建立可以比对的颜色卡片库,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比对,从而确定工业蓝色氧化钨的 WO_{2.9}(l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}(l 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比对。

本发明的有益效果是,由于采用了研磨、划擦或挤压的方式破碎工业蓝色氧化钨的假颗粒,使假颗粒表层和芯部的颜色都清晰呈现出来;然后将所述工业蓝色氧化钨的假颗粒的表层和芯部的颜色与已知相成分工业蓝色氧化钨的颜色进行比对,确定所述工业蓝色氧化钨产品相成分。该方法可以实现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,对于指导和控制工业蓝色氧化钨的生产具有重要意义。

以下结合附图及实施例对本发明作进一步详细说明;但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不局限于实施例。

具体实施方式

实施例

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,是采用仲钨酸铵 5 (NH₄)₂₀.12WO₃.5H₂O 或黄色氧化钨 WO₃ 为原材料来制作出工业蓝色氧化钨;其包括如下步骤:

a.采用研磨、划擦或挤压的方式破碎工业蓝色氧化钨的假颗粒,使假颗粒表层和芯部的颜色都清晰呈现出来;

b.将所述工业蓝色氧化钨的假颗粒的表层和芯部的颜色与已知相成分工业蓝色氧化钨的颜色进行比对,确定所述工业蓝色氧化钨产品相成分。

所述已知相成分工业蓝色氧化钨的颜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试样库的样品,所述样品的相成分是采用 X 射线衍射法测定获得;该试样库中包含有相成分在一个预设区间中的若干已知相成分工业蓝色氧化钨的样品,以获得该预设区间相成分与样品的颜色之间的一一对应关系。



颜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, 该卡片的制作来自于以下步骤:

采用 X 射线衍射法测定出若干工业蓝色氧化钨的样品的相成分, 并使这些样品的相成分处在一个预设区间中;

用已知相成分工业蓝色氧化钨的样品和该样品所对应的颜色制作出该颜色与工业蓝色氧化钨相成分成对应关系的卡片。

所述相成分的预设区间为相成分 35%~95%。

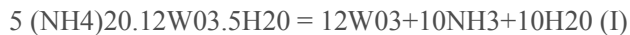
在炉前确定工业蓝色氧化钨产品相成分时, 所述工业蓝色氧化钨的生产工艺条件与所述已知相成分工业蓝色氧化钨的样品的生产工艺条件相同或相近。

所述的工艺条件相近是指工艺条件的偏离值在预定的范围内。

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, 是基于这样的原理来实现的。

以仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 或黄色氧化钨 WO_3 为原料。

当仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 在回转窑或者推舟炉中被加热到 $300^\circ C$ 以上时, 发生式(I)中反应, 生成黄色氧化钨 WO_3 、氨气 NH_3 和水蒸气 H_2O 。



式(I)中的反应产物氨气 NH_3 或者其他方式引入的氨气 NH_3 会在钨氧化物 WO_x ($2 < x < 3$) 催化作用下发生式(2)中反应, 生成还原性气体氢气 H_2 。



式(I)中的反应产物黄色氧化钨 WO_3 或原料黄色氧化钨 WO_3 会与式(2)中的反应产物氢气 H_2 和/或其他方式引入的氢气 H_2 发生式(3)中的还原反应, 生成蓝色氧化钨 $WO_{2.9}$ (和水蒸气 H_2O 。



式(3)中的反应产物蓝色氧化钨 $WO_{2.9}$ (会与式(I)中的反应产物氢气 H_2 和/或其他方式引入的氢气 H_2 发生式(4)中的还原反应, 生成紫色氧化钨 $WO_{2.72}$ 和水蒸气 H_2O 。



由于原料仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 或黄色氧化钨 WO_3 的粒径大小、还原温度、还原气氛、还原速度或者实际还原过程的变化, 工业蓝色氧化钨产品的 $WO_{2.9}$ (相成分会随之变化。工业蓝色氧化钨相成分不同, 产品的外部 and 芯部颜色也会不同, 通过与已知相成分工业蓝色氧化钨的颜色对比, 可以在炉前准确、快速判定这种产品的相成分。如果不属于所需求的相成分, 可以及时对生产工艺参数进行调整, 从而稳定生产出含目标 $WO_{2.9}$ (相成分的工业蓝色氧化钨产品。

仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 的颗粒粒径通常为 $20 \mu m \sim 50 \mu m$ 。以仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 为原料, 煅烧、还原制备的工业蓝色氧化钨产品基本保持仲钨酸铵 $5(NH_4)_{20} \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 的颗粒形状和外观, 颗粒尺寸略小。由于还原过程的不同步性, 在这种工业蓝色氧化钨产品的假颗粒中, 从假颗粒表层到芯部呈现梯度变化, WO_3 相逐渐增多, $WO_{2.72}$ 相逐渐减少, 因而颜色也呈现梯度变化。为了准确知道工业蓝色氧化钨的颜色, 确定工业蓝色氧化钨的平均相成分, 需要通过研磨、划擦、挤压等方式破碎工业蓝色氧化钨假颗粒, 使假颗粒表层和芯部的颜色都清晰呈现出来。

为了准确、快速通过比对颜色确定工业蓝色氧化钨中 $WO_{2.9}$ (相成分, 可以首先建立一组含有已知相成分工业蓝色氧化钨(用国家标准 GB/T 3457-1998《氧化钨》中规定的 X 射线衍射法检测)的标准试样库。应尽可能从 35%~95% $WO_{2.9}$ (相成分间, 按照等比排列, 每间隔 5%的 $WO_{2.9}$ (相成分(间隔越小, 准确度越高)选取一个标准试样, 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比对,从而确定工业蓝色氧化钨的 WO_{2.9}(I)相成分。

同时,也可以确定标准试样库中试样的数码颜色,建立可以比对的颜色卡片库,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比对,从而确定工业蓝色氧化钨的 WO_{2.9}(I)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}(I)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比对。[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,用硬物划擦两种样品,在毛玻璃表明呈现出两种样品的划痕。通过颜色比对,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}(I)相成分为 85% WO_{2.9}(I)。

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}(I)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,用硬物划擦样品,在毛玻璃表面呈现出这种样品的划痕。通过与上述颜色卡片库的卡片进行比对,确定工业蓝色氧化钨产品的颜色介于深蓝(WO_{2.9}(I)相成分为 80%工业蓝色氧化钨的颜色)和蓝黑(WO_{2.9}(I)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。