



(10) 申请公布号 CN 118613446 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 06

(21) 申请号 202380016519.6

(22) 申请日 2023.01.16

(30) 优先权数据

2022-012445 2022.01.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/001031 2023.01.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/145520 JA 2023.08.03

(71) 申请人 京瓷株式会社

地址 日本

(72) 发明人 岩井直树 牧野贵彦 青木志贤

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 吴克鹏

(51) Int. Cl.

C01G 41/02 (2006.01)

C01B 32/949 (2017.01)

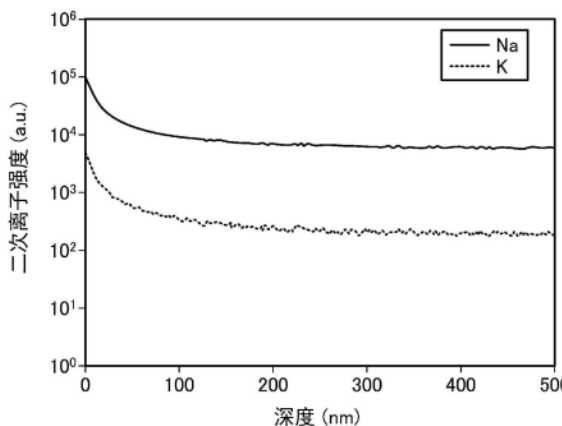
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

氧化钨粉末

(57) 摘要

一种氧化钨粉末,包含以氧化钨晶粒作为主要成分的粉体。氧化钨晶粒含有钠和钾。另外,氧化钨晶粒是在深度方向的整体范围上钠浓度高于钾浓度的构成。



1. 一种氧化钨粉末,其中,包含以氧化钨晶粒作为主要成分的粉体,所述氧化钨晶粒含有钠和钾,所述氧化钨晶粒是在深度方向的整体范围上钠浓度高于钾浓度的构成。
2. 根据权利要求1所述的氧化钨粉末,其中,在所述氧化钨晶粒的表面,形成有与所述氧化钨晶粒的内部相比钠浓度高的区域。
3. 根据权利要求2所述的氧化钨粉末,其中,所述钠浓度高的区域,存在于从所述氧化钨晶粒的表面至100nm的深度。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的氧化钨粉末,其中,所述氧化钨晶粒具有5ppm~100ppm的钠。

## 氧化钨粉末

### 技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及氧化钨粉末。

### 背景技术

[0002] 近年来,金属或金属化合物的回收利用技术的开发得到推进。例如,钨是构成硬质合金和金属陶瓷等的超硬质合金的成分,与钴、镍等一起使用,多被用于切削刀具等。

[0003] 另外,由于钨有高熔点,所以被用于发热体、结构构件、石油化学工业用催化剂、环境设备、陶瓷布线基板的布线、散热构件等各种用途。为了有效利用这些资源,设计出从废物(scrap)中回收利用钨的方法(参照专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2004—002927号公报

### 发明内容

[0007] 实施方式的一个方式的氧化钨粉末,包含以氧化钨晶粒作为主要成分的粉体。所述氧化钨晶粒含有钠和钾。另外,所述氧化钨晶粒是在深度方向的整体范围上钠浓度高于钾浓度的构成。

### 附图说明

[0008] 图1是表示实施方式的氧化钨粉末和碳化钨的生成工序的步骤的一例的流程图。

[0009] 图2是表示参考例中的氧化钨粉末和碳化钨的生成工序的步骤的一例的流程图。

[0010] 图3是表示实施方式的氧化钨粉末中的钠和钾的深度方向分布的图。

[0011] 图4是表示参考例中的氧化钨粉末中的钠和钾的深度方向分布的图。

### 具体实施方式

[0012] 现有技术中,在钨的回收利用工序中,由作为中间体的氧化钨粉末高效率地生成作为硬质合金原料的碳化钨这一点上存在进一步改善的余地。

[0013] 因此,期待实现一种技术,能够提供解决上述课题,能够高效率地生成碳化钨的氧化钨粉末。

[0014] 以下,参照附图,对于本发明公开的氧化钨粉末的实施方式进行说明。还有,本发明不受以下所示的实施方式限定。

[0015] 实施方式的氧化钨粉末,包含以氧化钨晶粒作为主要成分的粉体。例如,实施方式的氧化钨粉末,含有包含氧化钨晶粒和不可避免的杂质的粉体。另外,实施方式的氧化钨晶粒,并非是仅包含氧化钨的构成,还含有钠和钾。

[0016] 而且,在实施方式中,氧化钨粉末所含的氧化钨晶粒是在深度方向的整体范围上钠浓度高于钾浓度的构成。

[0017] 由此,与钾浓度高于钠浓度的情况相比,能够在生成由氧化钨粉末生成碳化钨时的作为中间体的金属钨的氢还原处理中,提升反应促进效果。以下对其理由进行说明。

[0018] 钠的熔点为98(°C),沸点为883(°C),钾的熔点为64(°C),沸点为759(°C)。另外,用氢气将氧化钨粉末还原成金属钨时的处理温度,通常为800(°C)~950(°C)。

[0019] 如上述对于氧化钨粉末进行氢还原处理时的温度为800(°C)~950(°C),是接近钠沸点的温度。另一方面,对氧化钨粉末进行氢还原处理时,因为钾达到沸点,所以在处理中产生挥发而消失。因此,也有钾挥发时的气化热的影响,尽管在接近钠的沸点的温度下,钠的挥发受到抑制。出于这样的理由,对于氧化钨粉末进行氢还原处理时,钠容易以熔融状态存在。

[0020] 由于该钠的熔融状态,在实施方式中,能够在相邻粒子彼此粘接的状态下使还原处理进行。其结果是,与不含钾,只含有钠的情况比较,能够以更低的能量(即,低温·短时间)达成金属钨的晶粒生长。

[0021] 此外,根据实施方式,粉体中的钠浓度高于钾浓度。因为钠浓度相对高,所以由钠的熔融状态带来的使相邻粒子彼此粘接的效果高。另外,虽然钾浓度相对低,但并不为0,因此,既可高度确保由钠的熔融状态带来的使相邻粒子彼此粘接的效果,又可同时取得抑制钠挥发的效果。

[0022] 此外,根据实施方式,氧化钨晶粒是在深度方向的整体范围上钠浓度高于钾浓度的构成。这种情况下,不仅在粉体的表面,在直到中心的整个粉体中金属钨的生成都容易进行。因此,金属钨的生成效率提高。因此,能够由氧化钨粉末高效率地生成碳化钨。

[0023] 另外,在实施方式中,也可以在氧化钨晶粒的表面,形成与该氧化钨晶粒内部的区域相比钠浓度高的区域。由此,能够进一步促进上述使相邻粒子彼此粘接的状态下的还原处理,从而能够以更低的能量达成金属钨的晶粒生长。

[0024] 因此,根据实施方式,能够更高效率地由氧化钨粉末生成碳化钨。

[0025] 另外,在实施方式中,形成于氧化钨晶粒的表面的钠浓度高的区域,可以存在于从氧化钨晶粒的表面到100(nm)的深度。由此,能够进一步促进使上述相邻粒子彼此粘接的状态下的还原处理,从而能够以更低的能量达成金属钨的晶粒生长。

[0026] 因此,根据实施方式,能够更高效率地由氧化钨粉末生成碳化钨。

[0027] 另外,在实施方式中,氧化钨晶粒可以具有5(ppm)~100(ppm)的钠浓度,优选具有20(ppm)~100(ppm)的钠浓度。

[0028] 由此,能够进一步促进使上述相邻粒子彼此粘接的状态下的还原处理,从而能够以更低的能量达成金属钨的晶粒生长。因此,根据实施方式,能够更高效率地由氧化钨粉末生成碳化钨。

[0029] 还有,氧化钨晶粒所包含的钠,在由金属钨生成碳化钨的碳化处理中,被曝露在1200(°C)以上的高温下而分解消失。因此,即使氧化钨晶粒本身包含钠,对碳化钨的品质来说也没有特别的问题。

[0030] 此外,在实施方式中,通过在氧化钨晶粒的表面,形成与该氧化钨晶粒内部相比钠浓度高的区域,能够使碳化处理中的钠的分解、消失变得容易。因此,根据实施方式,能够生成高品质的碳化钨。

[0031] 实施例

[0032] 以下,具体说明本发明的实施例。图1是表示实施方式的氧化钨粉末和碳化钨的生成工序的步骤的一例的流程图。如图1所示,在实施方式的氧化钨粉末和碳化钨的生成工序中,首先,准备硬质合金的废料。

[0033] 作为超硬质合金一种的硬质合金,是以金属钨和碳化钨等的复合碳化物为主体,以铁、镍、钴等作为粘结相,并根据需要含有TiC、TaC、NbC、VC、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>等作为添加物成分。另外,实施例中的废料中,除了这些添加物成分以外,还含有钠和钾。

[0034] 作为目标的含硬质合金的被处理材,例如有切削刀具(切削刀片、钻头、端铣刀等)、金属模具(成型辊、成型模具等)、土木矿山用工具(石油钻井用工具、岩石粉碎用工具等)等。

[0035] 其次,氧化焙烧所准备的硬质合金废料,得到氧化钨(WO<sub>3</sub>)和钨酸钴(CoWO<sub>4</sub>)的混合体。还有,如果硬质合金废料含有的钠和钾的量少,则也可以在得到混合体时追加钠和钾。而且,用氢氧化钠(NaOH)水溶液对于所得到的混合体进行回流后,进行萃取,得到含有钨酸钠(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)的钨化合物溶液。

[0036] 接着,在得到的钨化合物溶液中添加含有赖氨酸(Lysine)的吸附剂,使钨化合物离子吸附于赖氨酸(图中表述为赖氨酸-WO<sub>4</sub>)。

[0037] 还有,本发明中的吸附剂,不限于含有赖氨酸的情况,也可以含有丙氨酸(Alanine)、胱氨酸(Cystine)、蛋氨酸(Methionine)、酪氨酸(Tyrosine)、缬氨酸(Valine)、谷氨酸(Glutamic acid)、组氨酸(Histidine)、脯氨酸(Proline)、苏氨酸(Threonine)、天冬酰胺(Asparagine)、甘氨酸(Glycine)、异亮氨酸(Isoleucine)、鸟氨酸(Ornithine)、精氨酸(Arginine)、丝氨酸(Serine)、瓜氨酸(Citrulline)和胱硫醚(Cystathionine)之中的至少一种第一氨基酸。

[0038] 在这样的吸附处理中,例如,吸附剂中的第一氨基酸的盐的合计添加量,以相对于钨化合物的金属成分1(mol)为0.2(mol)~1.1(mol)的含有比率添加。由此,能够以少量的吸附剂吸附大量的钨化合物。

[0039] 另外,第一氨基酸的盐的合计添加量,例如,相对于钨化合物溶液,为10(g/l)~300(g/l)。由此,溶液的粘性不会升高,金属化合物的回收效率难以降低。特别是吸附剂包含氨基酸的盐时,溶液的粘性难以上升,操作性良好。

[0040] 温度根据游离氨基酸的活性进行调整即可,通常可以为室温。可以使用盐酸等以使游离氨基酸的Zeta电位为正的方式调整添加有吸附剂的钨化合物溶液。由此,能够使作为阴离子的钨化合物离子吸附于吸附剂。

[0041] 另外,溶液的pH值可以低于7(酸性)。游离氨基酸为赖氨酸和精氨酸时,合适的pH值为4以下,优选为0.5~3,更优选pH值=0.8~2.3。游离氨基酸是谷氨酸时,合适的pH值为1.5以下。

[0042] 钾与钠相比离子化倾向高。因此,溶液为酸性时,钾与钠相比容易离子化。即,钠相对难以离子化,在后述的吸附剂的清洗工序中难以被除去。作为非限定的一例,出于上述理由,可以使粉体中的钠浓度高于钾浓度。

[0043] 通过上述工序,能够提高钨化合物的回收率。还有,调整溶液的pH值的工序、和在含有金属化合物的溶液中添加吸附剂的工序,先进行哪个都可以。

[0044] 还有,除了使用上述这样的酸性溶液的工序以外,例如,通过调整在得到混合体时

进行追加的钠和钾的量,也可以使粉体中的钠浓度高于钾浓度。

[0045] 吸附剂是第一氨基酸的盐时,吸附反应在1个小时以内的情况,吸附剂的回收效率高。即,若吸附反应超过1小时,则有被吸附的金属化合物的一部分从游离氨基酸脱离的情况。

[0046] 接着向赖氨酸的吸附工序,通过离心分离等手段,对吸附有钨化合物离子的吸附剂进行脱水。然后,根据需要,按酸清洗和纯水清洗的顺序清洗吸附剂。也可以用40(°C)以上的温水进行清洗来代替酸清洗。而且,进行纯水清洗等而除去杂质,直至清洗滤液的电导率处于500( $\mu\text{S}/\text{m}$ )以下。由此,能够使钨化合物高品位化,并加以回收。

[0047] 接着,将吸附有钨化合物离子的吸附剂,例如在大气中以300(°C)以上的温度焚烧而使钨化合物氧化,并且除去含有吸附剂的有机物成分。由此,可得到实施方式的氧化钨粉末( $\text{WO}_3$ )。

[0048] 还有,如图1所示,对于得到的氧化钨粉末,在还原气氛(例如,氢气气氛)中,以800(°C)~950(°C)的温度进行热处理,还原氧化钨化合物。由此,能够得到金属钨(W)。而后,使得到的金属钨碳化,从而能够得到作为硬质合金原料的碳化钨(WC)。

[0049] 图2是表示参考例中的氧化钨粉末和碳化钨的生成工序的步骤的一例的流程图。如图2所示,在参考例中的氧化钨粉末和碳化钨的生成工序中,首先,准备硬质合金的废料。另外,参考例中的废料与实施例中的废料一样,也含有钠和钾。

[0050] 其次,氧化焙烧所准备的硬质合金废料,得到氧化钨( $\text{WO}_3$ )和钨酸钴( $\text{CoWO}_4$ )的混合体。然后,对于得到的混合体以氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )水溶液进行萃取,从而得到含有钨酸钠( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )的钨化合物溶液。至此为止的各工序与上述的实施方式相同,因此省略详细说明。

[0051] 接着,以离子交换树脂等对于所得到的钨化合物溶液进行离子交换,生成钨酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ )的水溶液。然后,加热浓缩得到的水溶液,使钨化合物作为仲钨酸铵(APT)结晶析出。这时,由于比较例所用的钨酸铵的水溶液不是酸性溶液,所以在APT结晶析出的工序中,大量的钠被除去,钾相对于钠的含有比率容易升高。

[0052] 接着,将所得到的APT热分解而使APT氧化,得到参考例的氧化钨粉末( $\text{WO}_3$ )。

[0053] 还有,如图2所示,在还原气氛中热处理所得到的氧化钨粉末,还原氧化钨化合物,从而能够得到金属钨(W)。然后,使得到的金属钨碳化,从而能够得到作为硬质合金原料的碳化钨(WC)。

[0054] 接着,对于得到的实施方式和参考例的氧化钨粉末,通过ToF-SIMS(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry:飞行时间二次离子质谱分析法)进行分析。具体来说,通过ToF-SIMS,测量实施方式和参考例的氧化钨粉末中的钠和钾的深度方向分布。

[0055] ToF-SIMS的测量条件如下。固定实施方式和参考例的氧化钨粉末,以100( $\mu\text{m}$ )见方测量粉末表面。还有,测量装置使用ION-TOF公司的TOF.SIMS5,一次离子源选择Bi(铋),并对深度方向的元素分析进行测量。

[0056] 图3是表示实施方式的氧化钨粉末中的钠和钾的深度方向分布的图。另外,图4是表示参考例中的氧化钨粉末中的钠和钾的深度方向分布的图。

[0057] 如图3所示,可知在实施方式的氧化钨粉末所包含的氧化钨晶粒中,在深度方向的整体范围上钠浓度高于钾浓度。

[0058] 还有,实施方式的氧化钨粉末所包含的氧化钨晶粒为,粒径为数十~数百(nm)左右的构成。因此,如图3所示,通过测量深度方向分布直至500(nm),能够推定在深度方向的整体范围上钠浓度高于钾浓度。

[0059] 另一方面,如图4所示,可知在参考例的氧化钨粉末所包含的氧化钨晶粒中,在深度方向的整体范围上钾浓度高于钠浓度。

[0060] 如此,在实施方式中,与参考例不同,通过在深度方向的整体范围上使钠浓度高于钾浓度,如上述,能够高效率地由氧化钨粉末生成碳化钨。具体来说,能够使处理温度降低5%~10%左右,由此,能够抑制制造时所需要的能量的5%~20%左右。

[0061] 另外,如图3所示,可知在实施方式中,在氧化钨晶粒的表面,在从表面至100(nm)左右的深度形成有与氧化钨晶粒的内部相比钠浓度高的区域。

[0062] 由此,在实施方式中,能够更高效率地由氧化钨粉末生成碳化钨。

[0063] 另外,通过ICP(Inductively Coupled Plasma:电感耦合等离子体)发光分光分析装置,评价得到的实施方式的氧化钨粉末的钠含量。其结果可知,实施方式的氧化钨粉末中包含的氧化钨晶粒具有5(ppm)~100(ppm)的钠。

[0064] 由此,在实施方式中,如上述,能够更高效率地由氧化钨粉末生成碳化钨。

[0065] 以上,对于本发明的实施方式进行了说明,但本发明不限于上述实施方式,只要不脱离其宗旨,可以进行各种变更。例如,在上述的实施方式中,示出的是关于由硬质合金的废料生成(回收利用)氧化钨粉末和碳化钨的情况,但本发明不限于这样的示例,由矿石生成氧化钨粉末和碳化钨时等也能够适用。

[0066] 进一步的效果和其他方式,本领域技术人员可以轻易导出。因此,本发明更广泛的方式,不限于如上所述且不限于所描述的特定详情和代表性的实施方式。因此,在不脱离附带的本发明要求范围及其相等物所定义的总结性的发明的概念的精神或范围的前提下,可以进行各种变更。

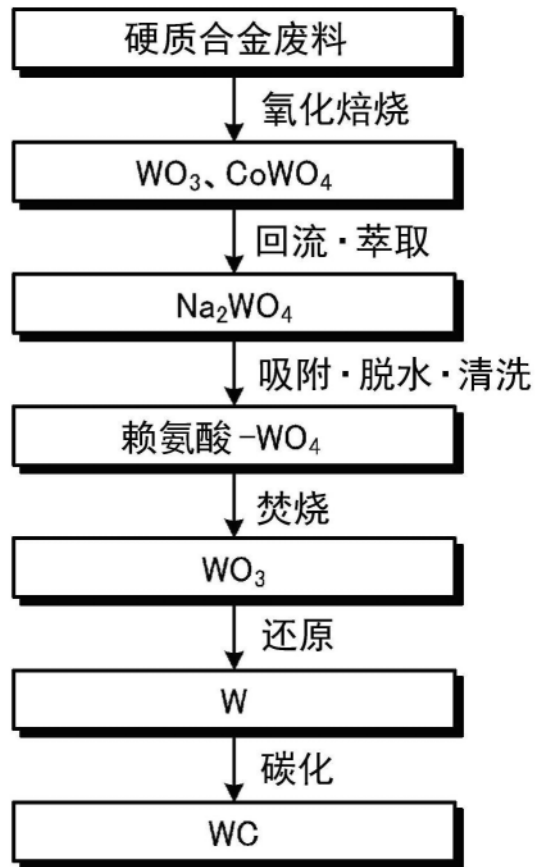


图1

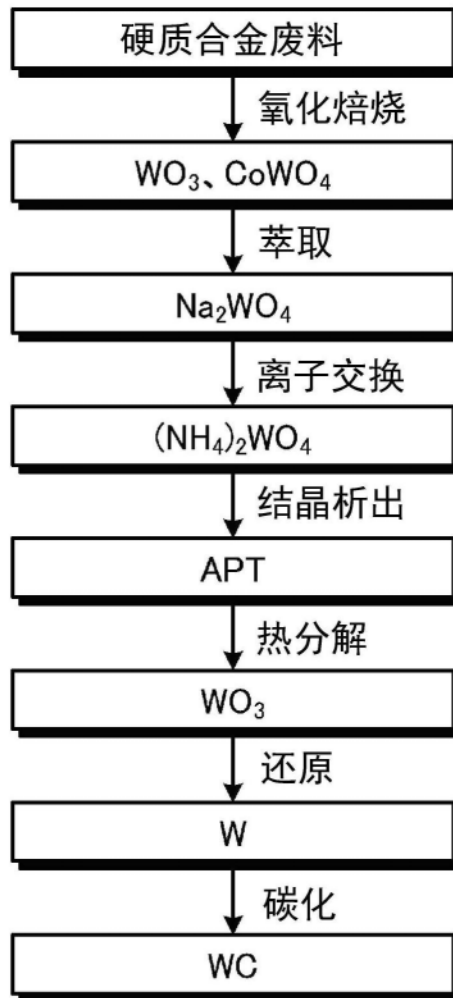


图2

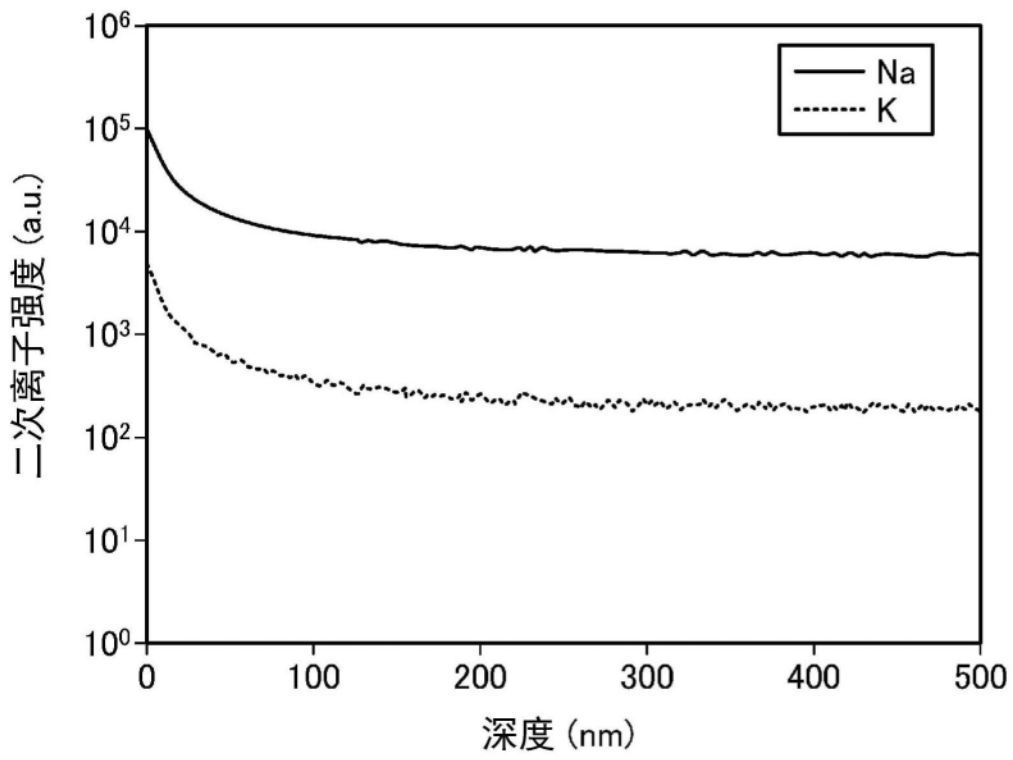


图3

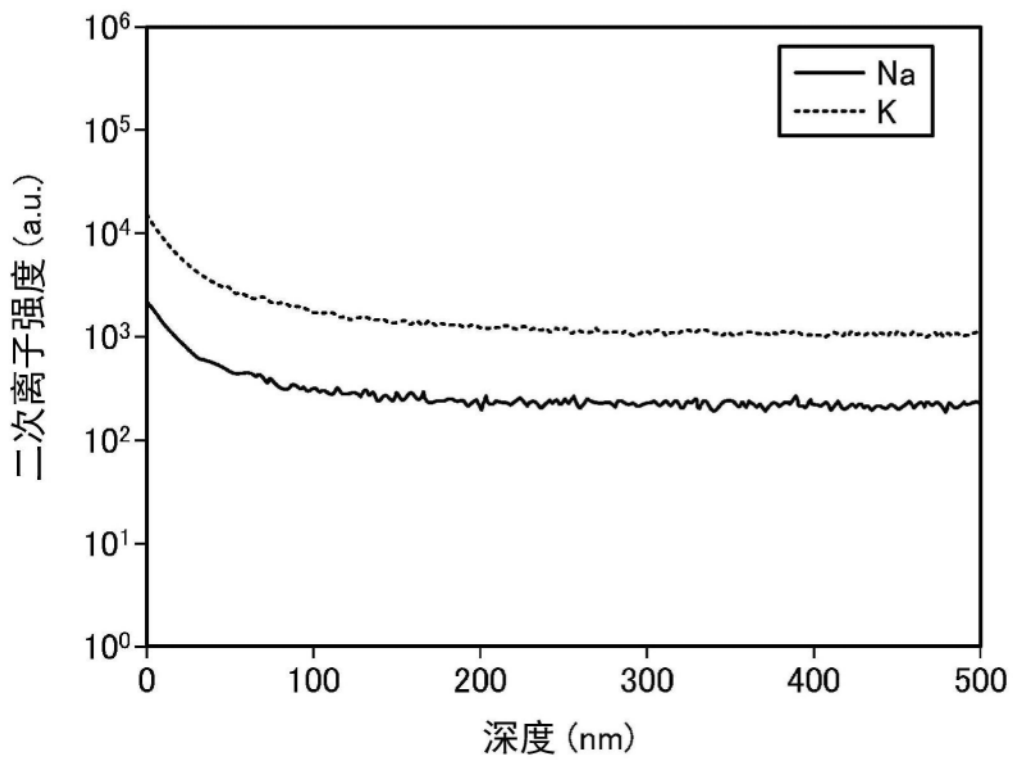


图4