

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B22F 9/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710034505.X

[43] 公开日 2008年9月10日

[11] 公开号 CN 101259538A

[22] 申请日 2007.3.8

[21] 申请号 200710034505.X

[71] 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路1号

[72] 发明人 马运柱 刘文胜 黄伯云

[74] 专利代理机构 中南大学专利中心
代理人 龚灿凡

权利要求书1页 说明书3页

[54] 发明名称

一种微/纳米级高纯钨粉末的制备方法

[57] 摘要

一种微/纳米级高纯钨粉末的制备方法。将钨酸盐溶解于去离子水中，加入过量稀硝酸或盐酸，使其全部生成黄色沉淀，在搅拌条件下加入稀氨水使黄色沉淀全部转化为透明胶体，加入表面活性剂，强力搅拌使其均匀溶解；进行水热反应，水热反应后的产品用去离子水或乙醇清洗、过滤，干燥，得前驱体粉末；将前驱体粉末还原得到高纯微/纳米级钨粉末。采用本发明制备的微/纳米钨粉末具有粒度细、成分分布均匀、纯度高的特点，分散后的比表面粒度和粉末形貌分析粒度小于80nm，粉末的钨晶粒度为20-30nm，粉末呈球形或近球形，含氧量低于0.18%，钨含量大于99.5%，此粉末具有良好成形性和烧结活性。

1. 一种微/纳米级高纯钨粉末的制备方法，其特征在于：将钨酸盐溶解于去离子水中，加入过量稀硝酸或盐酸，使其全部生成黄色沉淀，静止 24h 后用去离子水清洗、过滤沉淀 3-5 次；

在搅拌条件下加入浓度为 15%的稀氨水使黄色沉淀全部转化为透明胶体；

加入占生成 WO_3 的质量比 0.5-2%的聚乙二醇-1000 或聚乙二醇-400 作表面活性剂，强力搅拌使其均匀溶解；

加入到压力为 20-40MPa、容积为 0.1-10L 的反应容器中并在 120-200°C 水热反应 12-48h，水热反应后的产品用去离子水或乙醇清洗、过滤 3-5 次，在 50-60°C 下干燥，得到分布均匀的纳米级氧化钨前驱体粉末；

将前驱体粉末在 600-800°C 下还原 60-90 分钟，得到高纯微/纳米级钨粉末。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：所述钨酸盐为偏钨酸铵、钨酸钠或钨酸钾。

一种微/纳米级高纯钨粉末的制备方法

技术领域 本发明涉及一种制备微/纳米级高纯钨粉末的方法，属于粉末冶金技术领域。

背景技术 作为最重要的热发射和场发射材料，钨和钨合金被广泛的用作 X 射线管、无线电电子管中的阴极材料；及电子显微镜，离子发生器，电子枪，电弧焊接机，气体放电管中的电极材料；电路板中的接头，雷达和各种微电子中的热沉和封装电子材料；电子工业集成电路板的微型钻和计算机打印针头，以及热离子能量转换系统和铯离子发动机（用于太空探测器）中关键部件的代用材料。此外，钨重合金被广泛用作动能穿甲弹，具有放射性的贫化铀合金的代用材料以及火箭、宇航飞行器和核反应堆的重要部件。为进一步利用钨的优良理化特性，拓宽其应用领域，人们对减小其晶粒尺寸进行了大量研究，研究表明纳米钨合金材料表现出了优异的力学性能，Hogwood M C 和 Bentley R. 在“Tungsten Refractory Metal 1994, Proc. Int. Conf”中报道纳米 WC 硬质合金的最高抗弯强度可达 5000MPa，纳米钨基合金的最高拉伸强度可达 1700MPa，相当于传统钨基合金的两倍。采用纳米粉末所制备的 W-Cu 合金可以得到近全致密的合金，该合金材料可广泛的用作各种集成电路、可控硅等大功率微波器件的电子封装、热沉材料，导热率导电率大大提高，可以大大降低漏气率。美国 Rutgers 大学 B H Kear 和 L. E. McCandlish 等人采用特殊喷涂技术，在喷涂过程中仍然保留 WC-Co 复合粉末的纳米结构，因此使零部件的表面硬度从 1220Kg/mm² 提高到 2260Kg/mm²，大大提高了零部件的抗磨损性能。

Magnusson M H 和 Deppert K. 在 J. Mater. Res. (2000, 15 (7): 1564-1569) 报道采用热分解羰基钨可获得单晶纳米钨粉，日本和美国也有专家报道可用气体蒸发法及等离子体法制备粒度小于 30nm 的高纯纳米钨粉，但这些方法所采用的仪器设备贵，原料成本高，工艺又不易控制，不适合规模化生产。李强等在“稀有金属材料与工程”（2004, 33 (1): 70-74）上报道用高能球磨法可以制备出晶粒尺寸小于 20nm、粉末颗粒尺寸在 10-80nm 的金属钨粉体，该方法制备纳米金属钨粉具有产量高、工艺设备简单、制出的粉末晶粒尺寸细小等优点，但缺点是球磨过程会引入杂质使钨粉受污染、粉末球形度不好，所得粉末易于团聚且不易分散，球磨能耗较高、噪音大。中国专利 CN03150230. X 公开了一种用低温超声喷雾

热转换法制备纳米级 WO_3 氧化物粉末, 后两段还原得超细钨粉, 再经高速剪切粉碎机破碎、真空烘干机干燥得到平均粒径 $\leq 80\text{nm}$ 的纳米钨粉的方法, 此法工序复杂, 喷雾热转换法颗粒易团聚, 裂解气体污染空气、设备噪音大, 高速剪切粉碎机破碎更易引杂。

发明内容

为克服现有高纯钨粉末制备方法存在的不足, 本发明提出一种微/纳米级高纯钨粉末的制备方法。

一种微/纳米级高纯钨粉末的制备方法, 将钨酸盐溶解于去离子水中, 加入过量稀硝酸或盐酸, 使其全部生成黄色沉淀, 静止 24h 后用去离子水清洗、过滤沉淀 3-5 次;

加入浓度为 15% 的稀氨水使黄色沉淀全部转化为透明胶体, 加入氨水时需 1000-3000r/min 搅拌机强力搅拌;

加入占生成 WO_3 的质量百分比 0.5-2% 的聚乙二醇-1000 或聚乙二醇-400 作表面活性剂, 强力搅拌使其均匀溶解;

加入到压力为 20-40MPa、容积为 0.1-10L 的反应容器中并在 120-200°C 水热反应 12-48h, 水热反应后的产品用去离子水或乙醇清洗、过滤 3-5 次, 在 50-60°C 下干燥, 得到分布均匀的纳米级氧化钨前驱体粉末;

将前驱体粉末在 600-800°C 下还原 60-90 分钟, 得到高纯微/纳米级钨粉末。

所述钨酸盐为偏钨酸铵、钨酸钠或钨酸钾。

采用本发明制备的微/纳米钨粉末具有粒度细、成分分布均匀、纯度高的特点, 分散后的比表面粒度和粉末形貌分析粒度小于 80nm, 粉末的钨晶粒度为 20-30nm, 粉末呈球形或近球形, 含氧量低于 0.18%, 钨含量大于 99.5%, 此粉末具有良好的成形性和烧结活性。

具体实施方式

实施例 1:

- 1、将 16 克偏钨酸铵溶解于 300ml 去离子水中, 加入过量稀硝酸, 使其全部生成黄色沉淀, 静止 24h 后用去离子水清洗、过滤沉淀 3-5 次;
- 2、加入浓度为 15% 的稀氨水使黄色沉淀全部转化为透明胶体, 加入氨水时需 1000-3000r/min 搅拌机强力搅拌;
- 3、加入 1.0wt.% (以理论上生成 WO_3 的质量百分比计算) 聚乙二醇-400 作表面活性剂, 强力搅拌使其均匀溶解;

- 4、将上述胶体加入到压力为 20-40MPa、容积为 0.5L 的反应容器中并在 150℃ 水热反应 24h，水热反应后的产品用去离子水或乙醇清洗、过滤 3-5 次，在 50-60℃ 下干燥，得到一次颗粒粒度小于 50nm、分布均匀的纳米级氧化钨前驱体粉末；
- 5、将纳米级氧化钨前驱体粉末在 600-800℃ 下还原 90min，得到分散后的比表面粒度和粉末形貌分析粒度小于 80nm，粉末的钨晶粒度为 20-30nm，粉末呈球形，含氧量低于 0.18%、钨含量大于 99.6% 的高纯纳米级钨粉末，此粉末具有良好成形性和烧结活性。

实施例 2:

- 1、将 16 克钨酸钠溶解于 300ml 去离子水中，加入过量盐酸，使其全部生成黄色沉淀，静止 24h 后用去离子水清洗、过滤沉淀 3-5 次；
- 2、加入浓度为 15% 的稀氨水使黄色沉淀全部转化为透明胶体，加入氨水时需 1000-3000r/min 搅拌机强力搅拌；
- 3、加入 1.5wt.%（以理论上生成 WO_3 的质量百分比计算）聚乙二醇-1000 作表面活性剂，强力搅拌使其均匀溶解；
- 4、将上述胶体加入到压力为 20-40MPa、容积为 1L 的反应容器中并在 180℃ 水热反应 24h，水热反应后的产品用去离子水或乙醇清洗、过滤 3-5 次，在 50-60℃ 下干燥，得到均匀分布的纳米级氧化钨前驱体粉末；
- 5、将纳米级氧化钨前驱体粉末在 600-800℃ 下还原 60min，得到分散后的比表面粒度和粉末形貌分析粒度小于 70nm，粉末的钨晶粒度为 20-25nm，粉末呈球形，含氧量低于 0.18%、钨含量大于 99.5% 的高纯纳米级钨粉末，此粉末具有良好成形性和烧结活性。