



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510011520.3

[43] 公开日 2005年10月26日

[11] 公开号 CN 1686825A

[22] 申请日 2005.4.1

[21] 申请号 200510011520.3

[71] 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

[72] 发明人 吴成义 张丽英 林涛 赵放

[74] 专利代理机构 北京科大华谊专利代理事务所

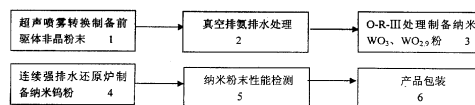
代理人 刘月娥

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

[54] 发明名称 一种纳米级三氧化钨、兰钨和钨粉的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种纳米级超细三氧化物粉，纳米级超细兰钨和纳米级超细钨粉的制备方法，属于金属W及其氧化物制备技术领域。采用中压超声喷雾热转换法先制备前驱体非晶态粉末为原料，用真空排氨排水处理工艺排除残留氨和水对三氧化钨颗粒长大的不利影响。再使用O-R-III相变应力岐化效应将钨的氧化物颗粒反复破碎，最后再用连续强排水式还原炉，在排除反应产物水蒸汽对钨粉颗粒长大的不利作用后，制成SAXS平均粒径为35nm的三氧化钨粉和兰钨粉，同时可制成SAXS平均粒径为33.5nm，中位径为19.3nm，BET比表面23m²/g的纳米钨粉。本发明的优点在于：所用设备简单、工艺流程短，实收率高、生产成本低，易于推广应用。



1、一种纳米级三氧化钨粉、兰钨粉和钨粉的制备方法，使用的前驱体非晶粉末是采用超声喷雾热转换法制取的前驱体非晶粉末为原料，先经真空排氨排水处理，再经 O-R-III相变应力岐化破碎处理制成 SAXS 平均粒径为 35nm 的纳米级三氧化钨粉末和兰钨粉末；再经连续强排水式还原炉，一次 H₂ 还原制成 SAXS 平均粒径为 33.5nm、中位径 19.3nm、BET 比表面 23m²/g 的纳米钨粉；其特征在于：具体工艺为：

a、制备前驱体非晶粉末；

采用高浓度钨酸铵水溶液，在超声喷雾热转换塔内，用 $\alpha = 45^{\circ}\text{C}$ 的超声雾化喷嘴，压缩空气压力 3MPa、热风温度 130 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ ，先制备出平均粒径 $\leq 50\text{nm}$ 的前驱体非晶粉末；

b、真空排氨、排水处理；

将前驱体非晶粉末在 10~20Pa 真空度下按 150 $^{\circ}\text{C}$ 、40~45 分钟；350 $^{\circ}\text{C}$ 、30~40 分钟；500 $^{\circ}\text{C}$ 、40~45 分钟真空排氨排水处理；

c、O-R-III 相变应力岐化破碎处理；

将真空排氨、排水处理后的前驱体非晶粉末，置于马弗炉内，空气中 500 $^{\circ}\text{C}$ 、1 小时氧化处理，即 O 处理，然后在连续强排水式 H₂ 还原炉中低温 400 $^{\circ}\text{C}$ 、40~50 分钟、H₂ 截面流量 30~40ml/cm²·分，还原成兰钨粉，即 R 处理，以上 O—R 处理反复三次，即 O-R-III 处理，经 O-R-III 处理后，获得 SAXS 平均粒径为 35nm 的 WO₃ 粉或兰钨粉末。

d、纳米钨粉制备

将平均粒径 35nm 的兰钨粉在连续强排水式 H₂ 还原炉中还原，按 700~730 $^{\circ}\text{C}$ 、40~60 分钟、H₂ 截面流量 40~60ml/cm²·分钟，获得 SAXS 平均粒径为 33.5nm，中位径 19.3nm，BET 比表面 23m²/g 的纳米钨粉。

一种纳米级三氧化钨，兰钨和钨粉的制备方法

技术领域

本发明属于金属 W 及其氧化物制备技术领域，特别是提供了一种纳米级超细三氧化钨粉、纳米级超细兰钨粉和纳米级超细钨粉的制备方法，适用于上述纳米级超细粉的工业化生产。

背景技术

金属钨的熔点高达 3410℃，在所有金属中高居首位，更可贵的是其沸点为 5527℃，蒸发热为 799.4 (J/ml)，任何金属难以比拟。同时钨具有极高的高温强度，高弹性模量和低膨胀系数。以上特点决定了金属钨能够成为高温、超高温条件下使用的最佳材料，因此金属钨广泛被用来制成各种电炽灯丝，超高温电热体，及超高温耐热零件及防辐射屏蔽材料等。

每年仅照明灯丝国内需求量高达 450 吨。钨电热元件（板材）年约 150 吨，钨钨坯及大型制品约 170 吨。近年来随着高新技术发展对高性能的钨板，尤其是宽幅（>700mm）大面积簿板，超簿箔带高性能长寿命抗震钨丝，等需求量急增，如 DVD 光盘镀镍钨舟用的高质量钨片年需量已超过 70 吨，固体火箭喷管喉衬，耐高温鼻锥，燃气舵超高温发汗材料等，军工产品年需量超过 50 吨。近年来由于钨合金优异的导电，散热特性及膨胀系数可控等特点，在大规模集成电路和大功率微波器件中被用来做成基片，热枕嵌块，封装连接件和散热元件。由于钨铜合金的高导热及耐热性能，大大提高了微电子器件的使用功率，可使器件小型化，其膨胀系数可与微电子器件中的硅片，砷化镓等半导体材料及管座用陶瓷材料很好的匹配，故是理想的封装材料。

我国是产钨大国，每年有 2 万多吨粗钨制品出口，国内纯钨金属制品的产量约 1000~1200 吨，产量也居世界前列，但是在高质量钨材的生产技术及知识产权上，较国外落后。说明新技术开发较慢，但是高新技术的发展，对纯钨及其合金材料的要求愈来愈高，无论对钨丝、板材、箔材、或以钨为基体的其它合金材料（如钨铜电工合金、钨镍铁高比重合金等）提出了组织均匀，晶粒超微细化，良好塑性的要求

由近 15 年的有关文献检索和分析中可知，目前各国在生产或研制工作中均采用粒径为 3~5 μm 的钨粉，用这种钨粉制成的钨材，其钨晶粒由 (3~5) μm 长大到 (200~400) μm ，约为原始钨晶粒的 60~80 倍。这种粗大的钨晶粒，明显降低了纯钨材料的力学性能、物理性能、压力加工性能。近年来，国内外采用纳米级超细颗粒 ($\leq 100\text{nm}$) 钨粉，生产超细晶粒纯钨材料及超细晶粒 W-Cu、W-Ni-Fe 等钨基合金的技术已进入实用化，因此纳米级钨粉的需要量急剧增加。

发明内容

本发明的目的在于提供一种纳米级三氧化钨，兰钨和钨粉的制备方法，能够大

规模工业化连续化生产平均粒径为 35nm 的纳米级三氧化钨粉，兰钨粉及平均粒径为 33.5nm 的纳米钨粉的制备技术。

本发明所使用的前驱体非晶粉末是采用超声喷雾热转换法制取的前驱体非晶粉末为原料，先经真空排氨排水处理，再经 O-R-III 相变应力岐化破碎处理可制成平均粒径为 35nm 的纳米级三氧化钨粉末和兰钨粉末。再经连续强排水式还原炉，一次 H₂ 还原制成 SAXS(X 光小角度粒度检测)平均粒径为 33.5nm、中位径 19.3nm、BET 比表面 23m²/g 的纳米钨粉。具体工艺步骤为：

1、制备前驱体非晶粉末；

采用高浓度钨酸铵水溶液，在超声喷雾热转换塔内，用 $\alpha = 45^\circ\text{C}$ 的超声雾化喷嘴，压缩空气压力 3MPa、热风温度 130℃~150℃、先制备出平均粒径 $\leq 50\text{nm}$ 的前驱体非晶粉末。

2、真空排氨、排水处理；

将前驱体非晶粉末在 (10~20Pa) 真空度下按 150℃、40~45 分钟；350℃、30~40 分钟；500℃、40~45 分钟真空排氨排水处理。

3、O-R-III 相变应力岐化破碎处理；

将真空排氨、排水处理后的前驱体非晶粉末，置于马弗炉内，空气中 500℃、1 小时、氧化处理（简称 O 处理）然后在连续强排水式 H₂ 还原炉中低温 400℃、40~50 分钟、H₂ 截面流量 30~40ml/cm²·分，还原成兰钨粉，（简称 R 处理）以上 O—R 处理反复三次，记为 O-R-III 处理，目的是利用钨的氧化物在脱氧和增氧相变过程中，在晶胞内产生巨大的破碎应力，可使钨的氧化物颗粒进一步破碎细化。经 O-R-III 处理后获得平均粒径为 35nm 的 WO₃ 粉或兰钨粉末。

4、纳米钨粉制备

将平均粒径 35nm 的兰钨粉在连续强排水式 H₂ 还原炉中还原，按 700~730℃，40~60 分钟，H₂ 截面流量 40~60ml/cm²·分，可获得 SAXS 平均粒径为 33.5nm，中位径 19.3nm，BET 比表面 23m²/g 的纳米钨粉。

本发明的优点在于：

1、从生产技术上提供了一种能够多品种地连续化大规模生产纳米级平均粒径 35nm 的 WO₃ 粉和 WO_{2.9} 兰钨粉和平均粒径 33.5nm 的纳米 W 粉的新技术。

2、生产的纳米级超细金属 W 粉末，不仅平均粒径为 33.5nm，中位径为 19.5nm 粒径分布范围很窄，仅为 45nm。

3、所用设备简单、工艺流程短，实收率高、生产成本低，很容易推广应用。

4、所生产的纳米钨粉烧结温度低，可在 1500℃ 温度下进行（烧结），合金的相对密度可达 96%，平均钨晶粒小于 8μm。

附图说明

图 1 是本发明的制备工艺流程图，其中超声喷雾热转换法制备前驱体非晶粉末

1, 用连续螺旋推进式真空管式炉排氨、排水处理 2, 用马弗炉和强排水式管式还原炉进行 O-R-III 破碎处理 3, 可获得纳米 WO_3 、 $WO_{2.9}$ 粉末。用强排水式 H_2 还原炉制备纳米金属 W 粉末 4, 纳米粉末性能检测 5, 产品包装 6。

具体实施方式

实施例 1: 制备 1.261kg 纳米级三氧化钨粉时应按下列步骤完成

- 1、称取超声喷雾热转换法制备的前驱体非晶粉末 1.855kg。
- 2、将前驱体非晶粉末 1.855kg, 放入连续螺旋推进式真空炉中, 在真空度 10Pa 下, 按 150℃、40 分钟; 350℃、40 分钟; 500℃、40 分钟, 进行排氨、排水处理。升温速度均为 5℃/分。
- 3、在马弗炉、空气中 500℃、1 小时进行 O-处理
- 4、在连续强排水式还原炉内 400℃、60 分钟、 H_2 截面流量 40~45ml/cm²·分, 还原成纳米钨粉。以上 3、4 处理工序反复三次, 在第三次 O-处理完毕时可获得 (SAXS) 平均粒径 35nm 的纳米 WO_3 粉末 1.261kg。

实施例 2: 制备 1.252kg, 纳米级钨粉时, 应按下列步骤完成

- 1、称取超声喷雾热转换法制备的前驱体非晶粉末 1.855kg
- 2、按照实施例 1 中的 1、2、3、4 处理工艺, 先制成 1.261kg 纳米三氧化钨粉。
- 3、在连续强排水式还原炉中, 用 H_2 气在 400℃、45 分钟、 H_2 截面流量 50ml/cm²·分, 条件下将纳米 WO_3 粉, 还原成 (SAXS) 平均粒径为 35nm 的 ($WO_{2.9}$) 钨粉 1.252kg。

实施例 3: 制备 1kg 纳米级钨粉时应按下列步骤完成。

- 1、称取超声喷雾热转换法制备的前驱体非晶粉末 1.855kg
- 2、按照实施例 2 中的 1、2、3 处理工艺先制成 1.252kg 的纳米级钨粉
- 3、用连续强排水式还原炉, 在 700℃、50 分钟、 H_2 截面流量 60ml/cm²·分, 用 H_2 还原钨粉可制成 SAXS 平均粒径为 33.5nm, 中位径 19.3nm、BET 比表面为 23m²/g 的纳米钨粉。

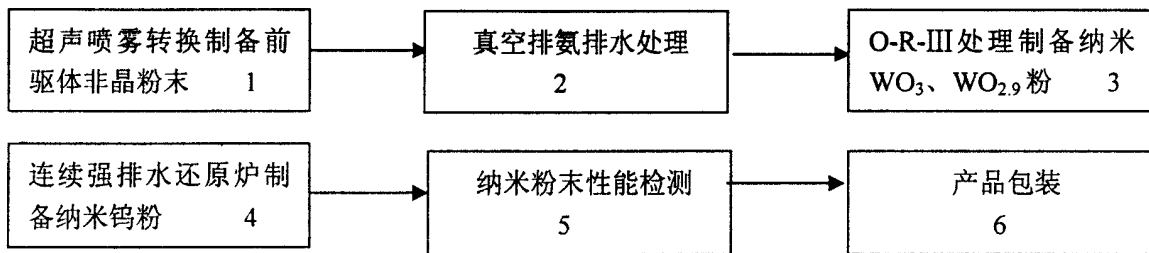


图1