



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102019429 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 20

(21) 申请号 201110000111. 9

(22) 申请日 2011. 01. 04

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路 1295 号

(72) 发明人 阚艳梅 孙世宽 张国军

(74) 专利代理机构 上海海颂知识产权代理事务
所(普通合伙) 31258

代理人 何葆芳

(51) Int. Cl.

B22F 9/20(2006. 01)

C22B 34/36(2006. 01)

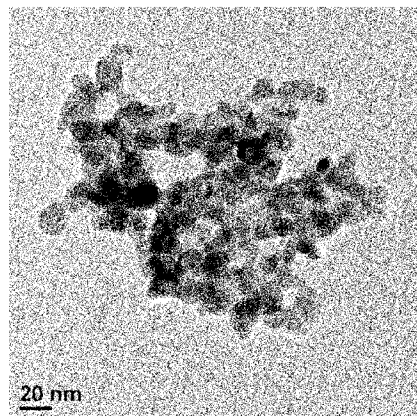
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种纳米钨粉体的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米钨粉体的制备方法,是首先将偏钨酸铵和柠檬酸配制成澄清的混合水溶液;然后在 60 ~ 90℃进行络合反应;再过滤,干燥,得到氧化钨的前驱体;在空气气氛下煅烧,得到氧化钨(WO₃)粉体;再将得到的氧化钨粉体通氨气氮化,得到氮化钨(W₂N)粉体;最后将得到的氮化钨粉体进行热处理,即得纳米钨粉体。本发明的制备工艺简单、实用,可控性强,容易实现规模化生产;制备的粉体粒径小(平均粒径为 20 ~ 50nm),且粒度分布均匀,团聚度低,并具有良好的烧结活性。本发明技术能在一定程度上促进我国高质量钨材的进步和性能水平的提升,为我国钨矿资源优势转化为产业优势和经济优势提供了途径。



1. 一种纳米钨粉体的制备方法，其特征在于，包括如下具体步骤：
 - a) 首先将偏钨酸铵和柠檬酸配制成澄清的混合水溶液；然后在 $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 进行络合反应；
 - b) 过滤，干燥，得到氧化钨的前驱体；再在空气气氛下煅烧，得到氧化钨 (WO_3) 粉体；
 - c) 将得到的氧化钨粉体通氨气氮化，得到氮化钨 (W_2N) 粉体；
 - d) 将得到的氮化钨粉体进行热处理，即得纳米钨粉体。
2. 根据权利要求 1 所述的纳米钨粉体的制备方法，其特征在于：步骤 a) 中的偏钨酸铵和柠檬酸的摩尔比为 $1 : 2 \sim 1 : 10$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的纳米钨粉体的制备方法，其特征在于：步骤 a) 中的络合反应时间为 $0.5 \sim 10$ 小时。
4. 根据权利要求 1 所述的纳米钨粉体的制备方法，其特征在于：步骤 b) 中的干燥条件是：在 $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 干燥 $1 \sim 24$ 小时。
5. 根据权利要求 1 所述的纳米钨粉体的制备方法，其特征在于：步骤 b) 中的煅烧条件是：在 $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $1 \sim 12$ 小时。
6. 根据权利要求 1 所述的纳米钨粉体的制备方法，其特征在于：步骤 c) 中的氨气氮化条件是：氨气流量为 $1 \sim 5\text{L}/\text{min}$ ，温度为 $500 \sim 900^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 $0.5 \sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保温时间为 $1 \sim 5$ 小时。
7. 根据权利要求 1 所述的纳米钨粉体的制备方法，其特征在于：步骤 d) 中的热处理条件是：在气压低于 200Pa 的真空条件下或惰性气氛下或还原气氛下，于 $600 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 热处理 $1 \sim 4$ 小时。
8. 根据权利要求 7 所述的纳米钨粉体的制备方法，其特征在于：所述惰性气氛为氩气气氛或氮气气氛。
9. 根据权利要求 7 所述的纳米钨粉体的制备方法，其特征在于：所述还原气氛为氢气气氛或氢气与惰性气体的混合气氛。
10. 根据权利要求 7 所述的纳米钨粉体的制备方法，其特征在于：在还原气氛下，于 $600 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 热处理 $1 \sim 4$ 小时，还原气体的流量为 $20 \sim 200\text{ml}/\text{min}$ 。

一种纳米钨粉体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米钨金属粉末的制备方法，具体说，是涉及一种基于氮化物转化法制备纳米级超细钨粉的方法，属于纳米粉体制备技术领域。

背景技术

[0002] 钨具有熔点高、蒸汽压低、硬度高、比重大、热膨胀系数小、耐腐蚀性好等优异的物理和化学性能，以钨丝、钨带和各种锻造元件用于电子管生产、无线电电子学和 X 射线技术中。钨是白炽灯丝和螺旋丝的最好材料，高的工作温度 (2200 ~ 2500℃) 可保证高的发光效率，小的蒸发速度可保证丝的长寿命，每年仅照明灯丝国内需求量高达 450 吨。钨丝可用于制造电子振荡管的直热阴极和栅极，高压整流器的阴极和各种电子仪器中旁热阴极加热器，X 光管和气体放电管的对阴极和阴极，以及无线电设备的触头和原子氢焊枪电极；钨丝和钨棒还可作为高温炉 (3000℃) 的加热器。

[0003] 用粉末冶金方法制造的钨-铜合金 (10% ~ 40% 的铜) 和钨-银合金，兼有铜和银的良好导电性、导热性和钨的耐磨性。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，被制成基片，热沉嵌块，封装连接件和散热元件用于大规模集成电路和大功率微波器件中。其中，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。由上可知对纯钨及其合金材料的研发工作在国民经济发展及近代高科技发展具有重要的意义。

[0004] 钨制品的烧结温度较其他金属高，传统粉末冶金工艺中钨制品的烧结温度一般要在 2000℃ 以上，此时烧结体中的钨晶粒已长大到 120 ~ 220 μm，但是烧结体的相对密度仍然很低，约为 90%；粗大的钨晶粒会导致材料的热脆性，如钨丝、钨板、钨带等极易脆断，严重影响了钨材的应用。因此，传统粉末冶金制备纯钨材的工艺不但耗能耗时，且质量难以控制。目前，提高钨制品密度的方法主要有以下三种：(1) 超高压成型烧结法；(2) 添加烧结活化剂法；(3) 采用超细晶钨粉的烧结方法。但是上述方法各有缺点，超高压成型法的成型设备复杂，成本高，不能制备大尺寸产品，并且危险性强，因此不适宜工业化生产。添加活化剂易形成脆性相，破坏了钨的纯度，降低了钨制品的熔点和高温力学性能。第三种方法将微米级钨粉加工为纳米级，利用纳米粉末具有的高晶格畸变能提高烧结驱动力，从而提高材料的密度，但粉体经过长时间球磨不仅耗能耗时，且不可避免地引入杂质。此外，通过氢气气相还原氧化钨 (WO_3) 也是制备纳米钨粉体的常用方法，然而由于氢气还原氧化钨会生成 $\text{WO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ 中间相，使反应速率降低，导致 W 颗粒的长大。

[0005] 本发明提出的氮化物转化法制备纳米钨粉体，与直接气相还原法相比，该方法可有效避免还原 WO_3 过程中粉体颗粒的生长，所制备的纳米钨粉体颗粒细小，比表面积可以提高至少一个数量级，团聚度低。

[0006] 我国拥有世界 52% 的钨资源，但长期以来只廉价出口钨矿和钨的初级产品，却

从西欧、日本、美国等国大量进口纳米粉体和钨合金深加工成品。本发明技术有望在一定程度上促进我国高质量钨材的进步和性能水平的提升，形成具有自主知识产权的纳米钨粉体制备技术，使我国钨矿资源优势切实转化为产业优势和经济优势。

发明内容

[0007] 本发明针对上述现有钨粉制备技术所存在的缺陷和问题，提供一种基于氮化物转化法的纳米钨粉体的制备方法。

[0008] 本发明提供的纳米钨粉体的制备方法，包括如下具体步骤：

[0009] a) 首先将偏钨酸铵和柠檬酸配制成澄清的混合水溶液；然后在 60 ~ 90℃ 进行络合反应；

[0010] b) 过滤，干燥，得到氧化钨的前驱体；再在空气气氛下煅烧，得到氧化钨 (WO_3) 粉体；

[0011] c) 将得到的氧化钨粉体通氨气氮化，得到氮化钨 (W_2N) 粉体；

[0012] d) 将得到的氮化钨粉体进行热处理，即得纳米钨粉体。

[0013] 步骤 a) 中的偏钨酸铵和柠檬酸的摩尔比为 1 : 2 ~ 1 : 10。

[0014] 步骤 a) 中的络合反应时间为 0.5 ~ 10 小时。

[0015] 步骤 b) 中的干燥条件是：在 100 ~ 250℃ 干燥 1 ~ 24 小时。

[0016] 步骤 b) 中的煅烧条件是：在 500 ~ 800℃ 煅烧 1 ~ 12 小时。

[0017] 步骤 c) 中的氨气氮化条件是：氨气流量为 1 ~ 5L/min，温度为 500 ~ 900℃，升温速率为 0.5 ~ 8℃ /min，保温时间为 1 ~ 5 小时。

[0018] 步骤 d) 中的热处理条件是：在气压低于 200Pa 的真空条件下或惰性气氛下或还原气氛下，于 600 ~ 1200℃ 热处理 1 ~ 4 小时。

[0019] 所述惰性气氛为氩气气氛或氮气气氛。

[0020] 所述还原气氛为氢气气氛或氢气与惰性气体的混合气氛。

[0021] 在还原气氛下，于 600 ~ 900℃ 热处理 1 ~ 4 小时，还原气体的流量为 20 ~ 200ml/min。

[0022] 与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

[0023] 1) 制备工艺简单、实用，可操控性强，容易实现规模化生产。

[0024] 2) 采用氮化物转化法，不仅原料价廉易得，而且大大降低了制备温度，降低了原料成本和能耗。

[0025] 3) 制备的粉体粒径小（平均粒径为 20 ~ 50nm），且粒度分布均匀，团聚度低；并具有良好的烧结活性。

附图说明

[0026] 图 1 是实施例 1 制得的纳米钨粉体的透射电镜图。

[0027] 具体实施方法

[0028] 下面结合实施例对本发明做进一步详细、完整地说明，但并不限制本发明的内容。

[0029] 实施例 1

[0030] 称取 10mmol 偏钨酸铵和 50mmol 柠檬酸，溶于 100ml 去离子水中，得到澄清混合溶液；在 70℃的水浴中进行络合反应 5 小时；过滤，在 120℃干燥 12 小时，得到氧化钨前驱体；在 650℃空气气氛下煅烧 3 小时，得到 WO_3 粉体。

[0031] 将得到的 WO_3 粉体置于管式炉中，通氨气氮化，氨气流量控制在 3L/min，温度为 700℃，升温速率为 2℃/min，保温 2 小时，得到 W_2N 粉体。

[0032] 将得到的 W_2N 粉体置于石墨坩埚内，在碳管炉中，气压低于 200Pa 的条件下，加热至 900℃并保温 1 小时，即得纳米钨粉体，平均粒径为 20nm。

[0033] 实施例 2

[0034] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：将得到的 W_2N 粉体直接置于管式炉中，然后通氢气进行还原，氢气的流量为 150ml/min，热处理温度为 850℃，时间为 2 小时，即得纳米钨粉体。

[0035] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。

[0036] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 40nm。

[0037] 实施例 3

[0038] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：将得到的 W_2N 粉体置于石墨坩埚内，在碳管炉中，通入氮气，将反应物加热至 900℃并保温 3 小时，即得纳米钨粉体。

[0039] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。

[0040] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 30nm。

[0041] 实施例 4

[0042] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：称取 1.5mmol 偏钨酸铵和 3mmol 柠檬酸，溶于 100ml 去离子水中，得到澄清混合溶液。

[0043] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。

[0044] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 20nm。

[0045] 实施例 5

[0046] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：称取 0.25mol 偏钨酸铵和 2.5mol 柠檬酸，溶于 100ml 去离子水中，得到澄清混合溶液。

[0047] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。

[0048] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 50nm。

[0049] 实施例 6

[0050] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：在 60℃的水浴中进行络合反应的时间为 10 小时。

[0051] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。

[0052] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 20nm。

[0053] 实施例 7

[0054] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：在 90℃的水浴中进行络合反应的时间为 0.5 小时。

[0055] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。

[0056] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 50nm。

[0057] 实施例 8

- [0058] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：在 100℃干燥 24 小时，得到氧化钨前驱体。
- [0059] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。
- [0060] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 20nm。
- [0061] 实施例 9
- [0062] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：在 250℃干燥 1 小时，得到氧化钨前驱体。
- [0063] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。
- [0064] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 50nm。
- [0065] 实施例 10
- [0066] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：氧化钨前驱体在空气气氛下煅烧的条件是：在 500℃煅烧 12 小时，得到 WO_3 粉体。
- [0067] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。
- [0068] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 20nm
- [0069] 实施例 11
- [0070] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：氧化钨前驱体在空气气氛下煅烧的条件是：在 800℃煅烧 1 小时，得到 WO_3 粉体。
- [0071] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。
- [0072] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 50nm
- [0073] 实施例 12
- [0074] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于： WO_3 粉体在管式炉中进行氨气氮化的条件是：氨气流量控制在 1L/min，温度为 500℃，升温速率为 0.5℃/min，保温 5 小时，得到 W_2N 粉体。
- [0075] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。
- [0076] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 20nm。
- [0077] 实施例 13
- [0078] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于： WO_3 粉体在管式炉中进行氨气氮化的条件是：氨气流量控制在 5L/min，温度为 900℃，升温速率为 8℃/min，保温 1 小时，得到 W_2N 粉体。
- [0079] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。
- [0080] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 50nm。
- [0081] 实施例 14
- [0082] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：将 W_2N 粉体置于石墨坩埚内，在碳管炉中，在气压低于 200Pa 的条件下，加热至 800℃并保温 4 小时，即得纳米钨粉体。
- [0083] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。
- [0084] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 20nm。
- [0085] 实施例 15
- [0086] 本实施例与实施例 1 的不同之处仅在于：将 W_2N 粉体置于石墨坩埚内，在碳管炉中，在气压低于 200Pa 的条件下，加热至 1000℃并保温 1 小时，即得纳米钨粉体。

[0087] 其余内容均与实施例 1 中所述完全相同。

[0088] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 50nm。

[0089] 实施例 16

[0090] 本实施例与实施例 2 的不同之处仅在于：将得到的 W_2N 粉体直接置于管式炉中，然后通氢气进行还原，氢气的流量为 20ml/min，热处理温度为 600℃，时间为 4 小时，即得纳米钨粉体。

[0091] 其余内容均与实施例 2 中所述完全相同。

[0092] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 20nm。

[0093] 实施例 17

[0094] 本实施例与实施例 2 的不同之处仅在于：将得到的 W_2N 粉体直接置于管式炉中，然后通氢气进行还原，氢气的流量为 200ml/min，热处理温度为 900℃，时间为 1 小时，即得纳米钨粉体。

[0095] 其余内容均与实施例 2 中所述完全相同。

[0096] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 50nm。

[0097] 实施例 18

[0098] 本实施例与实施例 2 的不同之处仅在于：将得到的 W_2N 粉体直接置于管式炉中，然后通氢气与氩气的混合气体进行还原，混合气体的流量为 150ml/min，热处理温度为 850℃，时间为 2 小时，即得纳米钨粉体。

[0099] 其余内容均与实施例 2 中所述完全相同。

[0100] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 20nm。

[0101] 实施例 19

[0102] 本实施例与实施例 2 的不同之处仅在于：将得到的 W_2N 粉体直接置于管式炉中，然后通氢气与氮气的混合气体进行还原，混合气体的流量为 150ml/min，热处理温度为 850℃，时间为 2 小时，即得纳米钨粉体。

[0103] 其余内容均与实施例 2 中所述完全相同。

[0104] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 20nm。

[0105] 实施例 20

[0106] 本实施例与实施例 3 的不同之处仅在于：将 W_2N 粉置于石墨坩埚内，在烧结炉中，氩气气氛下进行热处理。

[0107] 其余内容均与实施例 3 中所述完全相同。

[0108] 经检测分析得知：本实施例制得的纳米钨粉体的平均粒径为 30nm。

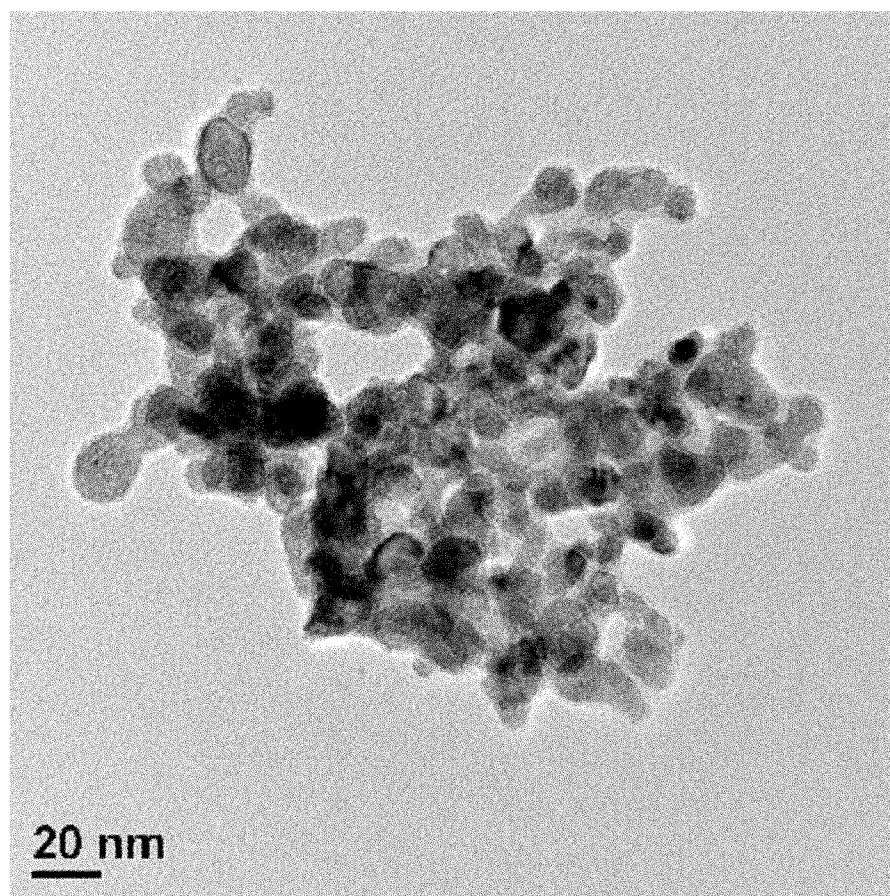


图 1