

超细球形钨粉的制备技术

高熔点高硬度的金属钨是一种重要的战略物资，广泛应用于碳化钨刀具、电灯丝、工具钢添加剂、火箭、宇宙飞行器、核反应堆等领域。随着科学技术的发展，对原料钨粉也不断提出新的特殊要求，例如高质量硬质合金要求超细钨粉；电子材料和过滤材料要求球形钨粉。

由于细颗粒硬质合金能使合金的硬度和强度明显提高，近 20 多年来，生产硬质合金用钨粉的粒径愈来愈向小的方向变化。同时，由于钨粉的形貌也会对钨材性能产生很大的影响，致密规则的球形钨粉，不仅流动性好，而且堆积密度大，烧结收缩小，能够获得理想微结构的钨材料，从而使得人们对钨粉形貌控制的研究兴趣正呈增长态势，球形钨粉的制备已成为钨粉研究的一个重要方向。

卤化钨氢还原法

一般用氢还原氧化钨生产球形钨粉的工艺需要耗费大量的氢，生产成本较高。因此，国内外对卤化钨氢还原法制取球形钨粉给予了很大的重视。目前已有较多研究。卤化钨一般用 WCl_6 ，也有用 WF_6 ，赵秦生等以钨和钨废料为原料直接氯化成六氯化钨，经氢还原制取了纯度 $>99.9\%$ 、粒度 $0.02\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 的超细球形钨粉。

卤化法制取钨粉的主要特点是纯度高、颗粒细、颗粒尺寸均匀、颗粒呈球状、热稳定性高。但由于采用卤化钨氢还原制备钨粉，在反应时涉及强烈腐蚀性的卤化氢气体，劳动条件恶劣，不仅会对环境造成污染，而且腐蚀生产设备，因此目前较少采用此方法。

钨酸盐氢还原法

自还原性钨酸盐(ART)的分子结构中含有诸如 $N_2H_5^+$ 、 $NH_2CH_2CH_2NH_3^+$ 、 $CH_3NH_3^+$ 等胺基，热分解时生成大量还原性气体，放出大量热，其结果导致胺类钨酸盐兼有自还原型和自粉碎性，可以得到粒度细且粒度分布窄的还原分解产物。唐新和等利用氢气还原自还原性钨酸盐(ART)热分解得到的蓝色氧化钨制得了团聚粒度 $<0.5\ \mu\text{m}$ 、单颗粒约为 20nm 的球形钨粉。

该法在钨粉粒度细化上有显著的作用，并且能得到球形钨粉，但存在着生产成本较高、工序较多、金属实收率较低和废液需要处理等问题，限制了该法在工业上的应用。

钨粉二次氧化再还原法

国内彭志辉和李汉广采用钨粉二次氧化再还原技术,通过严格控制多角形钨粉的重氧化温度、氧化时间等参数，使多角形钨粉颗粒中活性较大的棱角部分和粗糙部位(突出部分)优先部分氧化后用氢气再还原，从而使钨粉颗粒表面更圆滑，成为球形或准球形的颗粒。再通过流态化-动态悬浮沉降干式分级法，将其分级成满足钨阴极材料特性的球形或准球形钨粉。

该工艺可以得到球形或准球形钨粉，且成本较低，其缺点是球化不充分，球化率低。

等离子体法

由于等离子体具有高温、高焓、高的化学反应活性、反应气氛及反应温度可控等特点，非常适合制备纯度高、粒度小且粒度分布均匀的球形粉末。近年来有关这方面的研究不断见有新的报道。如日本 HoseiUniversity 的 MORIYSOHI 等进行了由高频等离子体和直流等离子体组成的混合等离子体生产超细球形钨粉的研究,生产出平均粒径为 10nm 的球形钨粉。国内古忠涛等开展了等离子体球化钨粉的研究，通过控制工艺条件可以使球化率几乎达到 100%。

等离子体球化钨粉的优势在于能量高度集中、温度梯度大、可以通过控制工艺参数精确控制能量输入、热能利用率高达 75%。经过等离子体球化后，改善了钨粉的流动性，提高了钨粉的松装密度和振实密度。

中国科学院过程工程研究所拥有一套功率为 30kW 的高频热等离子体装置，已利用该装置进行了系列粉体的球化研究，得到球形二氧化硅、球形氧化铝、球形镍粉等多种球形粉体。另外利用该装置进行钨粉的球化，在等离子体中，不规则的钨粉颗粒经表面熔融球化，获得了致密、表面光滑的球形钨粉。

其它方法

部分优先氧化碱洗法、仲钨酸铵循环氧化还原法、喷雾干燥法、H₂O₂ 氧化水热晶化法、制粒烧结法、钨酸铵超声搅拌-干燥-还原法等方法也能得到球形钨粉，但是在实际生产中存在球化率低、实收率较低、废液需要处理等各种弊端，在实际工业生产中的应用受限。

李俊采用微波单膜腔法制备球化钨粉的技术工序和设备简单，钨粉受热均匀，不会产生二次污染。但微波单膜腔法的热源不足，导致制得的钨粉性能不稳定，一致性差。因此，急需寻找具有高热、高焓的热源，以满足钨粉球化条件的需求。

总结

随着 3D 打印技术、多孔材料、高致密粉体喷涂和注射成形等技术的高速发展，对高品质球形钨粉的需求越来越大。高品质的球形钨粉不仅流动性好、球形度好、松装密度和振实密度高，而且氧含量低。近年来，中国粉末冶金技术不断进步，但与国外先进技术相比仍存在很大差距。国外高品质球形钨粉的生产制备技术和工艺比较完善，已实现工业化生产。而国内制备球形钨粉的技术和工艺存在许多弊端，处于小批量研发阶段。

(1) 能耗问题严重，现有大部分球形钨粉制备技术都需要用常规还原法制备的钨粉为原料，然后进行处理得到球形钨粉，由此使球形钨粉成本较高，生产效率低。

(2) 产品质量问题，现有钨粉球化技术普遍存在球化率低，粒度调控困难，比如经高温等离子体处理后钨粉颗粒明显变粗。另外对于制备高纯球形钨粉来说，如何能使钨粉在高温下球化的同时避免氧化，显得尤为重要。

(3) 环保形势严峻，球形钨粉的制备中存在着污染土地、水质，破坏生态环境等问题。等离子体法制备球形钨粉的技术虽然发展还不十分成熟，但该方法制备的球形钨粉质量好、纯度高、粒度分布均匀，因此等离子体法将是钨粉球形必不可少的工艺之一，具有广阔的应用前

景。