

文章编号:1009-0622(2009)04-0040-03

## 球形钨粉的制备工艺研究

谢中华, 陈树茂, 王文华, 张秋和, 赵会团, 刘斌

(赣州华茂钨材料有限公司, 江西 赣州 341000)

**摘要:**针对现阶段电子材料用球形钨粉性能要求高、经济效益好的市场情况,采取了钨粉氧化还原法的工艺流程研制球形钨粉。通过两种不同的工艺制取了两种不同粒度的球形钨粉。球形钨粉的性能达到现阶段特殊电子产品的应用要求,生产成本较低。

**关键词:**电子材料;球形钨粉;氧化还原法

**中图分类号:**TF123.72

**文献标识码:**A

### 0 引言

近年来,随着科学技术的发展,对原料钨粉不断提出新的特殊要求,例如电子材料与过滤材料要求提供球形钨粉,高质量硬质合金要求超细钨粉,钨丝生产要求提供掺杂钨粉等<sup>[1]</sup>。

制备球形钨粉的方法主要有以下几种:等离子体熔炼法、钨粉特殊还原法、单模腔法等。但由于等离子体法生产成本高以及单模腔法生产效率低等的限制,以致于目前的研究开发中多采用钨粉二次氧化再还原法,但至今国内尚无可以成功应用于工业生产的报道。笔者对钨粉特殊还原法的制备工艺进行了深入研究,采取沿用传统设备,部分改进流程的方法,通过对工艺参数做适当的调整和优化、通过分级对粉末粒度组成进行控制从而制备高质量球形钨粉。本试验产品经生产钨钨阴极的厂家试用已取得了成功。这种球形钨粉的市场价格是常规钨粉的4~5倍,有着很好的经济效益和广阔的市场前景。

### 1 试验方法

#### 1.1 原料准备

试验所用钨粉是由赣州华茂钨材料有限公司用常规工艺和设备生产出的钨粉,其费氏粒度为3~8 μm,图1是7.03 μm的原料钨粉的扫描电镜照片。

从图1可以看出,原料钨粉都是一些多角形的非球形颗粒,为了制备球形钨粉必须进行特殊处理。

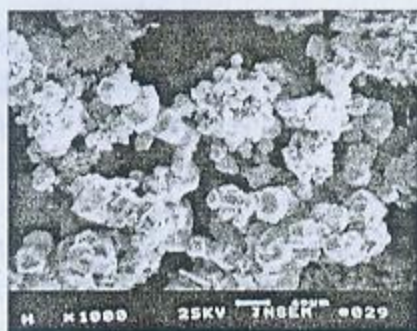


图1 原料钨粉的SEM分析照片

#### 1.2 主要设备

试验所用主要设备为传统生产设备,包括直径400 mm回转管电炉、四管还原炉(最高加热温度1 050 ℃)、分级机(自制)、FSSS粒度仪、扫描电镜。辅助工具与主要设备相配套。

#### 1.3 钨粉预处理

原料钨粉通过在一一定的温度、氧化时间(温度650~850 ℃,氧化时间20~40 min)和空气气氛下局部氧化形成一种特殊氧化钨,这种特殊氧化钨相成分复杂、粒度比较细(一般为1~3 μm)、比表面积比较发达,所以活性很高。在下一步的还原过程中,有利于与氢气充分反应,利于原始钨粉边角和棱角的去除。

#### 1.4 还原工艺

再以这样的特殊氧化钨为原料,通过还原炉,在特定的工艺参数下(温度750~1 000 ℃,料层厚度10~30 mm,氢气流量8~28 m<sup>3</sup>/h,推舟速度:1舟/(10~30 min))还原得到钨粉。本试验采取两组不同的工艺

参数组合,第一组比第二组温度更高,还原时间更长,所得的钨粉经 FSSS 粒度仪检测,粒度分别为  $7.1\ \mu\text{m}$  和  $5.6\ \mu\text{m}$ 。在扫描电镜下观察,即为球形钨粉或近球形钨粉。根据客户对球形钨粉的不同用途,还可以对钨粉进行分级,本试验是为了开发钨钨阴极应用领域用的钨粉,质量要求在球形钨粉的基础上,对粒度分布还有很高的要求。

## 2 试验结果

### 2.1 球形钨粉形貌电镜观察

试验采用特定的还原工艺流程经反复试验两种不同的工艺参数,分别制得  $7.1\ \mu\text{m}$  球形钨粉和  $5.6\ \mu\text{m}$  球形钨粉,其 SEM 照片如图 2 与图 3 所示,由照片可见钨粉的成球率已经很高,而且由低温慢速氧化所得氧化钨经还原后所得球形钨粉的粒度分布更好(参见图 3)。

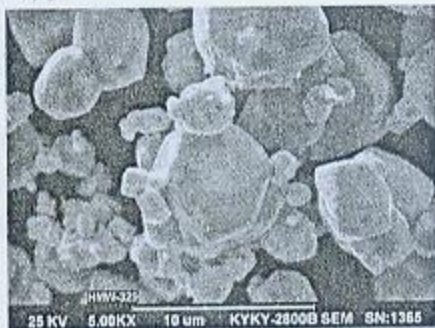


图 2  $7.1\ \mu\text{m}$  球形钨粉的 SEM 分析照片

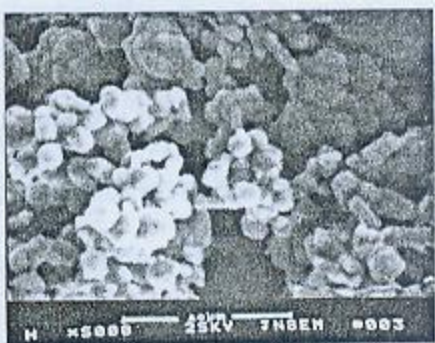


图 3  $5.6\ \mu\text{m}$  球形钨粉的 SEM 分析照片

### 2.2 球形钨粉物理化学性能

本试验所得球形钨粉的理化性能如下:

(a)外观和普通钨粉一样,呈灰色,在显微镜下或者扫描电镜下观察为球形或准球形。

(b)平均粒度在  $5\sim 10\ \mu\text{m}$  之间,其粒度容易控制。

(c)粒度分布情况能够很好地适应钨钨阴极的应用要求, $4\sim 15\ \mu\text{m}$  粒子占总重量的 85% 以上, $0\sim 3\ \mu\text{m}$  粒子占总重量的 3% 以下。

(d)化学成分能达到新版国标 GB/T 3458-2006 一级品钨粉的杂质含量要求。

## 3 分析与讨论

### 3.1 氧化工艺对球形钨粉形成的影响

我们知道,在球形钨粉没有实现工业化生产之前,国内尚没有生产满足钨钨阴极特殊要求的原料钨粉,而仅仅是选用现有钨粉中比较适合的一部分<sup>[9]</sup>。相当长一段时间内,都是通过钨粉生产工艺严格控制钨粉的粒度、粒度分布,通过分级的方法改善钨粉的粒度分布和外观形貌,但是效果都不是很理想,由此做出的钨钨阴极性能受钨粉的影响也不稳定。本试验研制出的钨粉和常规钨粉一样,粒度可以控制、粒度分布范围很集中、外观形貌为球形或准球形,而且从电镜形貌可以看出成球率也很高。反复的试验证明,特殊还原法制取的钨粉球形率取决于原料钨粉氧化成特殊氧化钨的氧化程度和工艺参数控制,通常情况下特殊氧化钨的粒度越细,比表面越发达,在二次还原的过程中更有利于边角和棱角的去除,促进钨粉形貌球形化。因此控制钨粉氧化的工艺参数是控制球形钨粉成球率的关键因素。一般来说,提高氧化温度和延长氧化时间都可以使局部氧化过程效果更好,从而提高球形钨粉的质量。但是在金属钨粉的氧化过程中,低温慢速氧化可以得到松散多孔状态的氧化钨颗粒<sup>[9]</sup>,这有利于提高球形钨粉粒度分布的均匀性,从图 2 和图 3 的比较可以看出,图 3 的粒度分布明显优于图 2,因此生产中要选用适宜的氧化温度。

### 3.2 还原工艺对球形钨粉的影响

在制备钨钨阴极过程中,在合金制备的压制和烧结工艺条件不变的情况下,制备多孔钨基体原料钨粉的物理特性如粒度、粒度组成、形状、粉末形貌等对钨钨阴极材料的发射性能有直接影响<sup>[9]</sup>。由此可见,控制球形钨粉的粒度和粒度分布对钨钨阴极提供优质球形钨粉相当重要。本试验是通过钨粉的一次和二次还原的工艺来控制粉末粒度,粒度分布是通过控制还原、氧化、二次还原等工艺参数来尽量控制粉末的粒度分布,并且使分布范围较窄而且均匀。对更高要求的高质量球形钨粉,试验还采取了等压气流吹分的分级方法,利用粒度不同的粉末密度不同的原理,把不同粒度的粉末按一定等级分级。实践证明,经过分级之后的球形钨粉粒度分布更均匀、分布范围更窄。而且有研究表明,通过对粉末分级的生产方法,产品中杂质含量及粗大和聚集颗粒大幅度降低,产品具有纯度高、生产效率高、生产成本低等特点<sup>[9]</sup>。在钨粉的一次还原和二次还原过程中,还

原工艺参数对钨粉粒度的影响机制是一样的,即都是在氢气流的作用下,发生化学气相迁移和挥发沉积长大。但是在粒度分布的改善上,二次还原比一次还原更好,因为二次还原是在一次还原的基础上,通过二次氧化可以制得松散多孔状的氧化钨,再还原这样的氧化钨便更容易得到粒度分布均匀的钨粉。

### 3.3 一次还原与二次还原的比较

一次还原与二次还原所得钨粉在粒度控制上没有什么显著的区别,一般情况下制取中颗粒钨粉过程中,都是通过不同的工艺参数组合来控制粒度范围在3~10 μm,但是通过电镜照片分析钨粉的结构和形貌、粒度分布图分析粉末的粒度组成,区别就比较大了。一次还原所得的钨粉多呈多角状或者多孔海绵状,粒度分布范围比较宽,粗大和超细粒子比较多,二次还原所得的钨粉多呈球形或者近球形,粒度分布范围比较窄,粗大和超细粒子比较少。从图2、图3和图1的对比照片可以清楚地看到产物球形钨粉(二次还原)比原料钨粉(一次还原)无论是在外观形貌上或是在粒度分布上都有明显的改变。外观呈球形或者准球形,粒度分布更均匀,粗大或者超细的粒子较少。一般情况下,相同的还原工艺下,氧化后再还原得到的钨粉会比一次还原得到的钨粉粒度更细,但是生产过程中可以通过控制还原温度、氢气流量和湿度、还原时间等综合因素来控制钨粉的挥发沉积长大机制,通过分级分离出超细和粗大的粒子,从而得到粒度符合要求的球形钨粉。

### 3.4 钨粉的化学成分控制

试验工艺因为工序增加,较一段还原法容易带入杂质,使杂质含量增加影响产品质量。最典型的就是工序的增多容易增铁,铁是易氧化的有害杂质,对钨粉的含氧量和松装密度有显著影响,在生产粒度较细的球形钨粉时,铁氧化不但使钨粉含氧量增加,而且氧化所释放的热量还会使钨粉自燃<sup>[6]</sup>,造成生产上不必要的损失。因此,在生产球形钨粉时对杂质

铁还要严加控制,除了控制原料的铁含量外,在生产各工序中还要精细操作并对每段中间产品严格化验。主要措施为:控制原料APT的铁含量必须达到国标零级品要求 $Fe \leq 10 \times 10^{-6}$ ;钨粉在氧化和还原中所用的舟皿底部焊上难熔金属钨板或者钼板控制铁从舟皿上脱入;加强化验对中间产品的监控,从而将铁含量控制在不影响产品质量的最低值。

## 4 结 论

(1)控制特殊还原法的工艺参数可以制备不同粒级的球形钨粉,还可以改善球形钨粉的粒度分布。

(2)控制氧化过程的工艺参数,可以控制制取球形钨粉过程中的球化率。低温下缓慢氧化工艺有利于得到粒度分布均匀的球形钨粉。

(3)等压气流吹分分级的方法,可以得到粒度分布和球化率符合要求的球形钨粉。

(4)严把原料和各工序中间产品化验关,加强生产管理,严格控制铁含量是提高球形钨粉化学性能的保障。

(5)利用钨粉的特殊还原工艺技术可以通过传统设备和流程制备高质量的球形钨粉。高质量的球形钨粉有着良好的经济效益和广阔的市场前景,而且生产成本较低。

### 参考文献:

- [1] 张启修,赵秦生.钨钼冶金[M].北京:冶金工业出版社,2005.
- [2] 李汉广,饶蓓珍,赵秦生.分级钨粉提高钨钼阴极发射性能的研究[J].中南矿冶学院学报,1990,21(5):52-57.
- [3] 吴晓东,刘兴国,柴永新.WO<sub>3</sub>循环氧化还原法制备超细钨粉的研究[J].稀有金属材料与工程,2007,36(3):460-463.
- [4] 李晋尧,李汉广.钨钼阴极钨粉某些物理特性的研究[J].粉末冶金技术,1987,5(4):193-199.
- [5] 尹晓星.碳化钨、硬质合金文献调研[J].中国钨业,2008,23(5):7-10.
- [6] 黄培云.粉末冶金原理(第二版)[M].2版.北京:冶金工业出版社,1997.

## On the Preparation Technology of Spherical Tungsten Powder

XIE Zhong-hua, CHEN Shu-mao, WANG Wen-hua, ZHANG Qiu-he, ZHAO Hui-tuan, LIU Bin

(Ganzhou Huamao Tungsten Materials Co. Ltd., Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** In spite of its favorable economic benefits, spherical tungsten powder used in the production of electronic materials demands high properties. A process of oxidation-reduction was adopted to prepare spherical tungsten powder. Two kinds of spherical tungsten powder with different particle sizes were obtained by two distinctive techniques. The properties of both spherical tungsten powder products meet the application requirements of specialized electronic commodities at current stage at low costs.

**Key words:** electronic materials; spherical tungsten powder; oxidation-reduction method

(编辑:尹晓星)