

动态碳热还原法制备纳米级钨粉

张博林, 鲍阔阔, 唐家玉, 马运柱

(中南大学 轻质高强结构材料国家级重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 高品质纳米钨粉是制取高性能纳米晶钨合金和硬质合金的前提, 氢还原制备钨粉因产生 $WO_2(OH)_2$ 导致钨粉晶粒长大, 碳热还原法可有效避免这一问题。本研究重点对碳热还原温度、气氛、时间以及动/静态工序对产物相结构和粒度等影响规律进行分析。结果表明: 真空气氛下产物纯度高于氩气气氛; 随还原温度升高, 产物由高价氧化钨向低价氧化钨转变并最终转变为纯钨; 保温时间为 1 h 时, 随还原温度从 1000 °C 升至 1100 °C, 钨粉平均粒度由 67 nm 升至 118 nm, 还原温度为 1000 °C 时, 随保温时间从 1 h 延长至 3 h, 钨粉平均粒度从 67 nm 升至 93 nm; 在 1000 °C、保温 1 h 的真空动态碳热还原下, 制备出平均粒径为 67 nm 的纳米钨粉。

关键词: 纳米级钨粉; 碳热还原; 动态还原

中图法分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)06-1489-09

1 引言

难熔金属钨因具备高熔点, 高密度, 高强度, 低热膨胀系数, 良好的抗腐蚀能力, 强电子迁移抗力、抗等离子体溅射能力强、高温稳定性好及电子发射系数高等优异性能^[1-11], 使其以钨合金, 硬质合金, 靶材等形式被广泛应用于航空航天、军工、电子、机加工、化工、核工业等领域^[12-19]。因钨的高熔点, 导致钨一般以粉末冶金的形式被应用^[20], 当前的实际需求对钨粉的粒径提出了要求, 纳米级钨粉在各项性能上展现出了其优越性^[21-22], 如具备的高比表面和自由表面的不稳定性, 可以显著提高烧结压块的烧结活性, 降低烧结温度, 从而制备超细晶钨合金, 显著提升其机械性能; 且纳米级钨粉也是制备纳米级碳化钨粉的原料, 由于纳米级碳化钨粉制备的超细晶硬质合金可获得更高的硬度及断裂韧性, 故而纳米级钨粉的制备显得尤为重要。

当前, 超细钨粉的制备仍以氢还原法为主^[2,8], 但氢还原法制钨颗粒细化的关键原因在于氢还原产生的水蒸气会与氧化钨反应生成挥发性 $WO_2(OH)_2$, 而 $WO_2(OH)_2$ 在低价氧化钨或钨颗粒表面沉积则会最终导致钨颗粒的长大^[8,12], 为改进氢还原法, 徐洁等^[23]研究了通氢方式及炉内氢气压力对于钨粉粒径的影响, 得出逆氢方式与降低炉内压力有助于钨颗粒细化。Chen 等^[5]改变了还原过程中氢气流动方式, 使生成的钨颗粒更细且粒径分布更均匀。Li^[12]等研究了在 WO_3 中加入 Co_3O_4 可

在氢还原过程中使钨颗粒细化。叶楠等^[24]研究了碳的加入对于氢还原的辅助作用, 发现碳的加入可抑制氢还原过程中钨颗粒的长大。卓海鸥等^[25]对比了碳辅助氢还原与普通氢还原的钨粉后确定了碳辅助氢还原可使钨粉粒径明显减少。吴桐等^[26]以偏钨酸铵 (AMT) 和葡萄糖为原料, 使用碳辅助氢还原法, 制备了性能良好的纳米级钨粉。

除此之外, 近年专家学者也开发出了使用各种前驱体通过物理或化学的方法制备纳米钨粉。田开文等^[27]使用连续式、感应等离子体粉体制备装置由微米级钨粉制备了纳米级钨粉。Zhang 等^[16]以仲钨酸铵 (APT) 为前驱体使用射频感应热等离子体技术一步成功合成了纳米钨粉, 所得钨粉粒径小于 50 nm, 但钨粉纯度不足, 含有未完全反应的氧化钨及 APT。Shin 等^[28]分别以 W, WO_3 , APT 作为原料通过射频电源 (radio frequency, RF) 感应热等离子体制备纳米钨粉, 经对比分析 APT 为最佳原料。Enneti 等^[29]利用热等离子体技术从氧化钨粉末一步制备得到粒径小于 70 nm 的纳米钨粉, 但依旧存在纯度不足的问题。其它诸如线爆法^[30], 激光照射法^[31], 化学气相沉积^[32], 物理气相沉积^[33]等方法皆因工艺复杂, 成本过高等原因无法应用于工业生产。

而碳热还原法因其低成本, 操作简单等特性, 可实现纳米钨粉的工业化生产而展现出了其研究价值^[34-35]。Sun 等^[34]开发出了先碳热还原而后氢还原的两段还原

收稿日期: 2025-06-03

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB3806701, 2022YFB3806700)

作者简介: 张博林, 男, 1998 年生, 硕士, 中南大学轻质高强结构材料国家级重点实验室, 湖南 长沙 410083, E-mail: zhangbolin1230@163.com

法,制备出了纳米级钨粉。Yang 等^[35]改进了先碳热还原而后氢还原的两段还原法,制备了平均粒径为 89 nm 的钨粉,同时使钨粉的氧含量与残余碳含量降低。当前碳热还原法制备钨粉皆需要使用氢气深度还原作为后续处理工艺,使其工艺复杂化并具备一定的危险性。

因此,本研究考虑在不引入氢气的条件下,采用纯碳热还原法来制备纳米钨粉,并探究不同还原温度、动/静态还原方式和还原时间对还原产物相结构、形貌和粒径等方面的影响。以探索出安全、高效并可实现大规模工业化生产的纳米级钨粉制备的新路径。

2 实验

WO₃ 粉末(国药集团化学试剂有限公司),纳米炭黑(日本电化株式会社)作为制备纳米级钨粉的原材料。其组织形貌如图 1 所示,WO₃ 粉末呈块状颗粒,平均粒径约 60 μm,纳米炭黑呈球状,平均粒径约 60 nm。

根据 C/WO₃ 摩尔比 3.0,精确称量 WO₃ 粉末和纳米炭黑,然后进行球磨混料(使用南京南大仪器有限公司生产的 QM-2SP12 行星式球磨机,球磨时间为 20 h,以无水乙醇为介质湿磨)经干燥后获得 WO₃ 粉末和纳米炭黑混合粉末前驱体;通过热力学计算与同步热分析(TG-DSC)试验确定温度梯度(使用德国耐驰 STA 449 F5

Jupiter 型热分析仪),在流动氩气(100 mL/min)的气氛保护下,以 10 °C/min 的加热速率将样品从室温加热至 1200 °C;将 20 g 左右粉末前驱体放入回转炉(使用合肥科晶材料技术有限公司生产的 OTF-1200X-S-R- II 回转炉)进行烧制,在动态与静态(回转炉回转为动态,不回转为静态)两种工艺下分别在真空与氩气气氛下于 850、900、950、1000、1050、1100 °C(TG-DSC 试验确定)进行煅烧实验。

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, MIRA4 LMH, TESCA, 捷克)观察产物的微观结构,采用 X 射线衍射仪(XRD, Empyren, PANalytical, 荷兰)鉴定物相组成,采用美国 Quantachrome 公司 Monosorb 型直读式比表面积分析仪测量比表面积。

3 结果与讨论

3.1 热力学计算

碳热还原法制备钨粉时,其反应路线为 WO₃→WO_{2.72}→WO₂→W^[36],会经历多个阶段,发生多种反应,但其总反应可以用反应(1~2)概括。



为验证碳热还原可行性及确认配碳比使用热力学计算软件 HSC6.0 进行了热力学分析,图 2a 中描绘了与反应(1~2)在 0~1100 °C 温度之间对应的吉布斯自由能的变化,从图中可以看出反应(1~2)分别在 697,694 °C 开始反应,且当反应温度升高时,反应(1~2)的吉布斯自由能均逐渐降低,同时反应(1)的吉布斯自由能逐渐低于反应(2),即在高温状态时,反应(1)更容易发生;而反应(1),(2)的产物中均有气相成分,故气体分压可能影响反应(1~2)的吉布斯自由能,图 2b、2c 描绘了与反应(1~2)在不同压强下对应的吉布斯自由能的变化,从图中可以看出,当压强逐渐从 1×10⁵ Pa 降低为 1×10⁴, 1×10³, 1×10² Pa 时,反应(1~2)的吉布斯自由能也逐渐降低,说明降低压

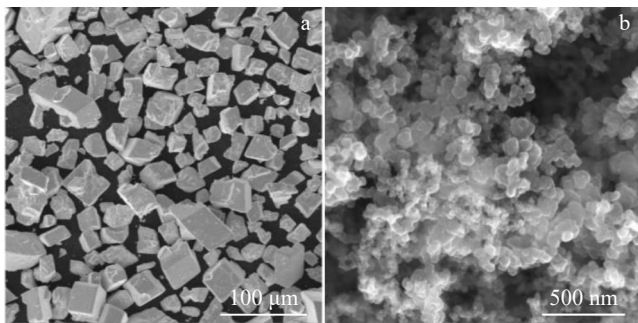


图 1 WO₃ 和纳米炭黑 SEM 照片

Fig.1 SEM images of WO₃ (a) and nano-carbon black (b)

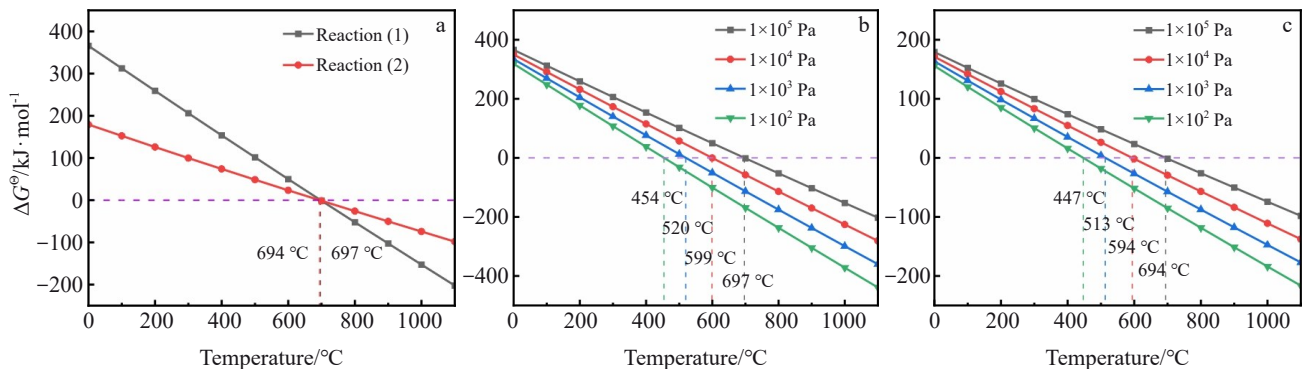


图 2 相关反应的标准吉布斯自由能变化

Fig.2 Standard Gibbs free energy change of related reactions: (a) standard Gibbs free energy change of reaction (1~2) with temperature at standard atmospheric pressure; (b) standard Gibbs free energy of reaction (1) vs. temperature under different pressures; (c) standard Gibbs free energy of reaction (2) vs. temperature under different pressures

强能够大幅度降低还原反应的起始温度,反应(1~2)在低压强条件下更容易进行。

为进一步确认反应温度范围。使用热力学计算软件 Fact Sage 8.3 对 C-WO₃ 二元相图以及碳热还原 WO₃ 后存在的热力学稳定相进行初步的计算,由图3中 C-WO₃ 二元相图可得,压强为 1×10⁴ Pa 时可还原反应起始温度比压强为 1×10⁵ Pa 时低,且压强为 1×10⁴ Pa 时 W 的生成温度比压强为 1×10⁵ Pa 时低,说明真空气氛在制备钨粉时更具优势;同时相图计算也表明 C/WO₃ 为 3 的配碳比可以制备钨粉,根据计算结果,反应温度过低时会有 WO₂ 相残留及 WC 相生成,碳热还原反应温度范围初步设置为大于 800 °C。

综上,在真空条件下,反应(1)更容易进行,即在真空条件下通过碳热还原法制备钨粉时,以反应(1)为主要反应方式,且真空度越高,反应(1)进行得越充分。碳热还原法使用纳米炭黑还原 WO₃ 时,还原产生的 CO 可能会进一步参与反应生成 CO₂, 导致无法精确控制 C/WO₃ 的比例,但在真空条件下,产生的 CO 无法进一步参与反应,且热力学计算也已证明反应(1)的吉布斯自由能低于反应(2),故采取 C/WO₃ 为 3 的配碳比可以制备钨粉。

3.2 同步热分析

在 3.1 中,已通过热力学计算得出了碳热还原反应的起始温度,但考虑到动力学因素,反应在低温条件下短时

间内无法达到热力学平衡,碳热还原反应的实际起始温度可能高于热力学计算的结果,因此需通过同步热分析进一步确定碳热还原反应的反应温度。由图4球磨混合 20 h 的 WO₃ 与纳米炭黑前驱体粉末可以看出,TG 曲线前期平稳,样品在前期缓慢失重,当温度升至 861 °C 时,TG 曲线出现明显转折点,此后随温度增加,样品出现剧烈失重现象,TG 曲线大幅度下降,当温度升至 1017 °C 时,TG 曲线再次出现转折,此后随温度增加 TG 曲线下降极为缓慢并逐渐趋于稳定。样品在 861~1017 °C 出现了剧烈的失重现象,失重率约为 28.91%,且 DSC 曲线在相同温度区间出现了明显的吸热峰,说明主要反应发生在 861~1017 °C 之间,1017 °C 后 TG 曲线无剧烈变化,说明还原反应已接近尾声。为了探究碳热还原过程中的全部物相转变规律及形貌变化规律,将实验温度梯度确定为 850、900、950、1000、1050、1100 °C。

3.3 产物物相与形貌分析

3.3.1 机械球磨对前驱体影响

使用机械球磨混合 20 h 后的 WO₃ 与纳米炭黑前驱体粉末如图5所示,从图5中可以看出,WO₃ 颗粒从原本的大尺寸颗粒被破碎成小尺寸颗粒,其粒径大幅度减小,且 WO₃ 颗粒表面均匀包裹了一层纳米炭黑颗粒,均匀混合后的前驱体粉末也更有利于碳热还原反应的进行。

3.3.2 还原气氛对产物物相及形貌的影响

为了研究不同气氛下静态碳热还原产物的物相转变规律及形貌变化规律,在不同温度保温 1 h,对产物进行了 XRD 分析,其结果如图6所示。结果表明,当反应气氛为真空气氛时,在 850 °C 保温 1 h 后,WO₃ 已经大部分消失,其产物为少量 WO₃、大量 WO_{2.72} 与少量 W 的混合物。图7和图8分别为真空和氩气气氛下不同温度静态碳热还原产物 SEM 照片。从图7a中也可以观察到呈棱柱状的钨氧化物与未反应的纳米炭黑,而当反应气氛为氩气气氛时,在 850 °C 保温 1 h 后,产物依旧为 WO₃,还原反应几乎没有发生,从图8a中也可以观察到没有反应的 WO₃ 与纳米炭黑,说明相比于氩气气氛,真空气氛更有助

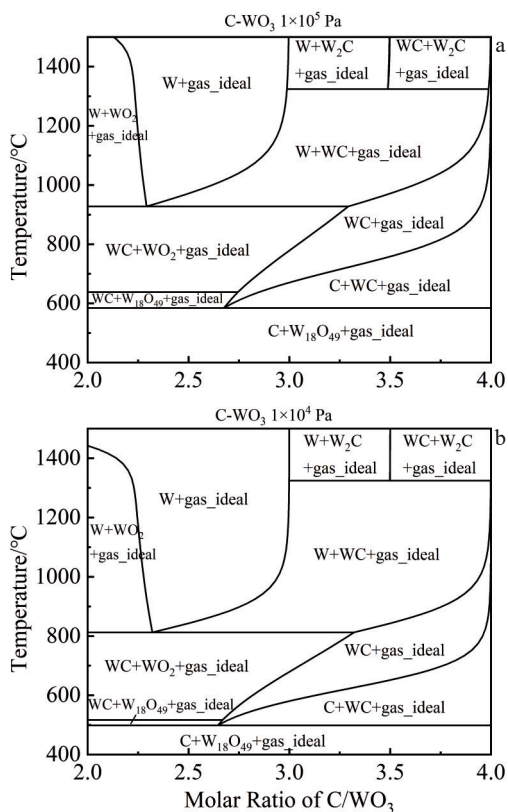


图3 C-WO₃ 二元相图

Fig.3 Binary phase diagrams of C-WO₃ at 1×10⁵ Pa (a) and 1×10⁴ Pa (b)

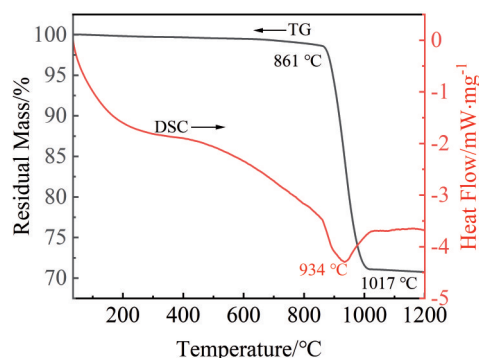


图4 WO₃和纳米炭黑混合粉末前驱体TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC curves of WO₃ and nano carbon black mixed powder precursor

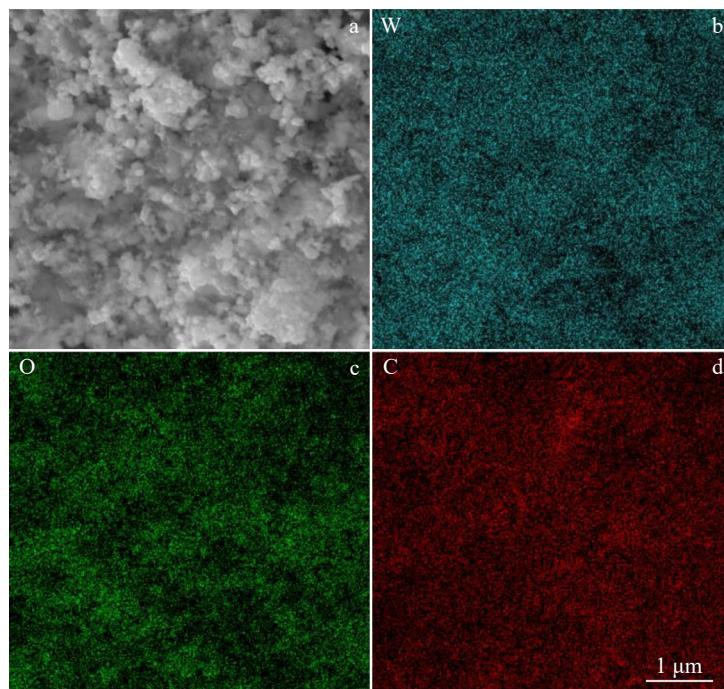


图5 球磨混合 20 h 的 WO₃ 与纳米炭黑前驱体粉末 SEM 照片和元素面扫描

Fig.5 SEM image (a) and corresponding element mappings (b–d) of mixed powder precursor of WO₃ powder and nano-carbon black after ball milling for 20 h

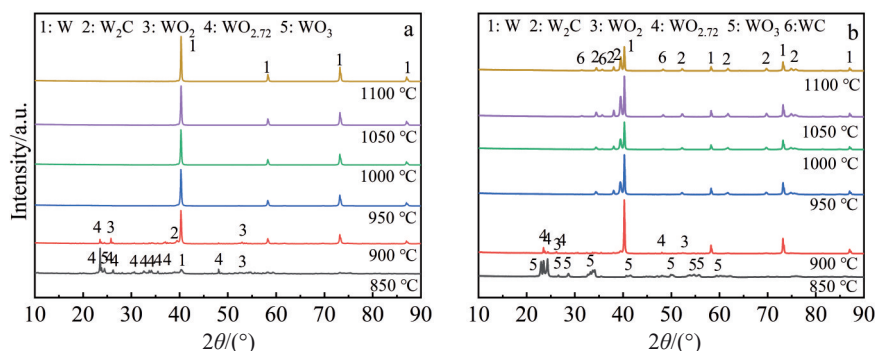


图6 真空和氩气气氛下不同温度静态碳热还原产物 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of products obtained by static-reduction at different temperature with atmosphere of vacuum (a) and argon (b)

于碳热还原反应的进行,与 3.1 的计算结果相符合;随着反应温度升高至 900 °C,真空气氛与氩气气氛的钨氧化物含量均大幅度降低,从图 6 中可以观察到明显的 W 峰,同时可以观察到少量 W₂C 相出现,从图 7b 与图 8b 中可以观察到钨氧化物已明显减少;当反应温度为 950 °C 时,由图 6a 可以观察到真空气氛的产物中钨氧化物已完全消失,产物物相中仅有 W,但在图 7c 中可以观察到少量棱柱状的钨氧化物,说明还原反应尚未完全进行,但可以确定碳热还原反应主要发生于 900~950 °C,与图 4 DSC 曲线吸热峰出现位置吻合,而氩气气氛的还原产物中钨氧化物同样消失,但可以明显观察到 W₂C 相的存在;随着反应温度继续升高至 1000、

1050、1100 °C,真空气氛下的还原产物没有明显变化,其物相组成均为 W,但随反应温度升高,从图 7 中可以明显观察到粉末颗粒的长大及烧结颈,测得其比表面积 (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 分别为 4.20、3.48、2.85 m²/g,通过式 (3)^[35] 计算其平均粒度分别为 75、89、109 nm。

$$d = 6 / (\text{BET} \cdot \rho) \quad (3)$$

其中, d 为平均粒度, BET 为所测 BET 值, ρ 为该物质密度)。而对于氩气气氛下的还原产物,随着反应温度继续升高,其物相中的 W₂C 含量也逐渐增加,当反应温度升高至 1050 °C,从 6b 中可以观察到少量 WC 相生成,当反应温度升至 1100 °C 时,WC 相的含量也随之增加,且随

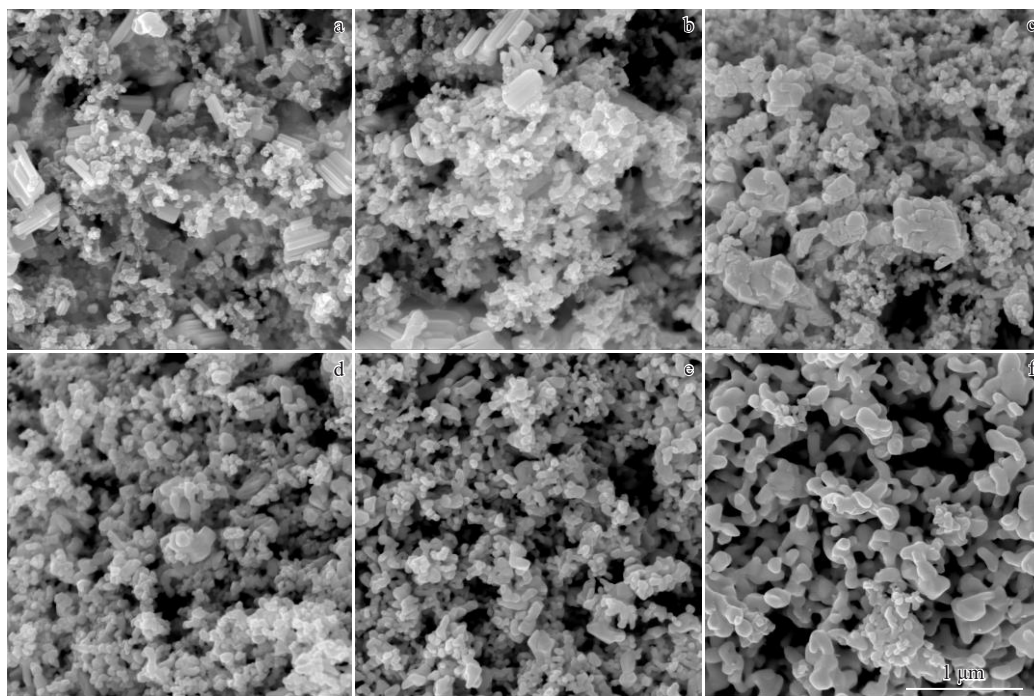


图7 真空气氛不同温度下静态碳热还原产物SEM照片

Fig.7 SEM images of the products obtained by static carbothermal reduction in vacuum atmosphere at different temperatures: (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C, (e) 1050 °C, and (f) 1100 °C

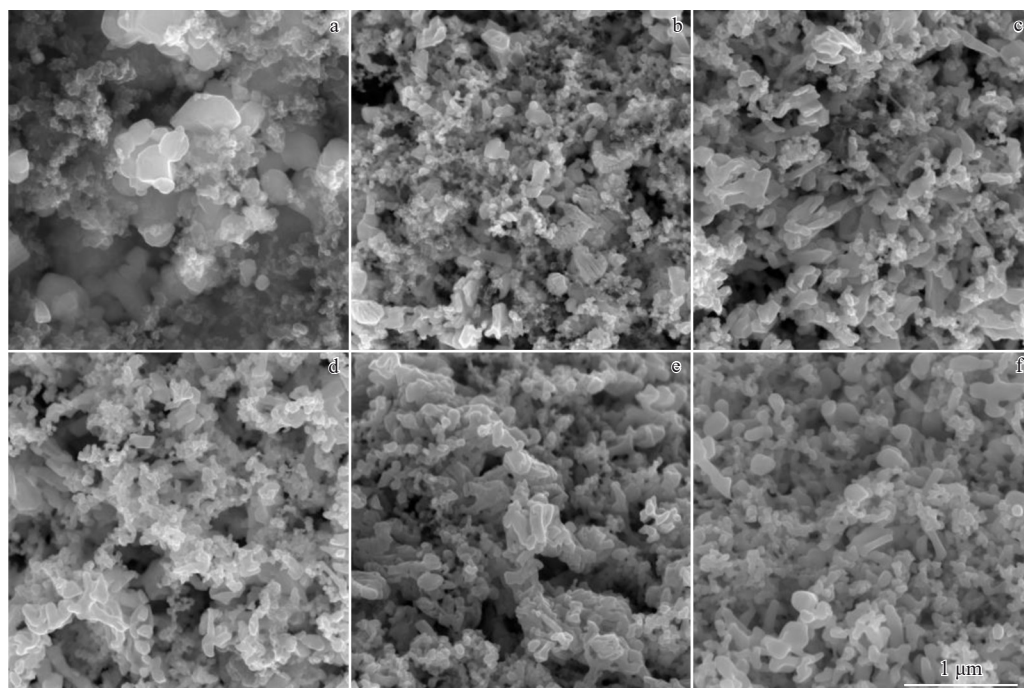


图8 氩气气氛不同温度下静态碳热还原产物SEM照片

Fig.8 SEM images of the products obtained by static carbothermal reduction in argon atmosphere at different temperatures: (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C, (e) 1050 °C, and (f) 1100 °C

反应温度升高,从图8中同样可以观察到粉末颗粒的长大及烧结颈。从图8b、8c、8d、8e、8f中可以观察到,氩气气氛下的还原产物具有明显的粒径分布不均匀现象,粉末同时具有近球形与条状形貌,与真空气氛下的产物形

貌相对比,可以确定是由于CO参与反应,导致粉末出现异常形貌。综合产物物相与形貌可以得出结论,相较于真空气氛,氩气气氛下的产物物相不纯,形貌较差且粒径分布不均匀,故氩气气氛不适合碳热还原反应的进行,而

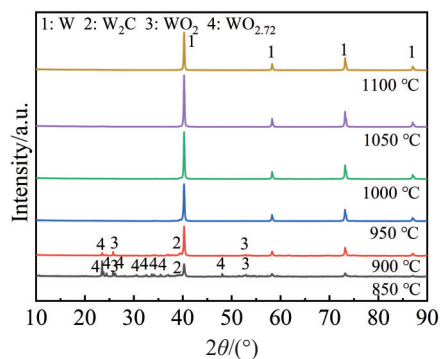


图9 真空气氛下不同温度动态碳热还原产物XRD图谱
Fig.9 XRD patterns of products obtained by dynamic carbothermal reduction in vacuum atmosphere at different temperatures

真空静态碳热还原法在 1000 °C 保温 1 h 可以制备单一物相且粒度均匀的钨粉。

3.3.3 动态与静态反应对产物物相及形貌的影响

在确定了还原气氛后,进而研究真空气氛下动态碳热还原产物的物相转变规律及形貌变化规律,在不同温度保温 1 h,对产物进行了XRD分析,其结果如图9所示。图9展示了真空气氛下不同温度动态反应 1 h 的碳热还原产物的XRD图谱。与图6a相对比,在 850 °C 时,动态与静态碳热还原产物的物相种类有一定差异,WO₃ 已经完全消失,其产物为WO_{2.72}、WO₂、W₂C与W的混合物,且可以明显观察到动态还原产物中W的衍射峰强度明显

表 1 850 °C 动/静态还原产物各物相的质量分数

Table 1 Mass fraction of each phase of dynamic/static reduction products at 850 °C (wt%)

Reduction	WO ₃	W ₁₈ O ₄₉	WO ₂	W	W ₂ C
Static	18.97	65.35	-	15.68	-
Dynamic	-	53.08	10.46	22.81	13.65

高于静态还原产物,使用Jade 9.1对 850 °C 动/静态还原产物各物相的质量分数进行计算,见表1,可见动态还原的反应速率明显高于静态还原;随着反应温度升高至 900 °C,动态还原产物中钨氧化物含量大量降低,钨含量大量升高;当反应温度为 950 °C 时,动态还原钨氧化物已完全消失,产物中仅有W;随着反应温度继续升高至 1000、1050、1100 °C,动态还原的还原产物不再有明显变化,其物相组成均为W。

图10展示了动态碳热还原不同反应温度下产物的SEM照片。由图10a中可以观察到大量棱柱状的钨氧化物与其周围尚未反应完全的纳米炭黑颗粒;随着反应温度升高至 900 °C,从图10b中可以观察到棱柱状的钨氧化物已大量消失;当反应温度升至 950 °C 时,从图10c中仍可观察到呈条状或棱柱状的钨氧化物,说明还原反应未完全进行;当反应温度升至 1000 °C 时,粉末呈现均匀颗粒状,如图10d所示,测得其BET为4.61 m²/g,平均粒度为 67 nm;当反应温度升至 1050 °C 时,测得其BET为 3.55 m²/g,平均粒度为 87 nm;当反应温度升高至 1100 °C

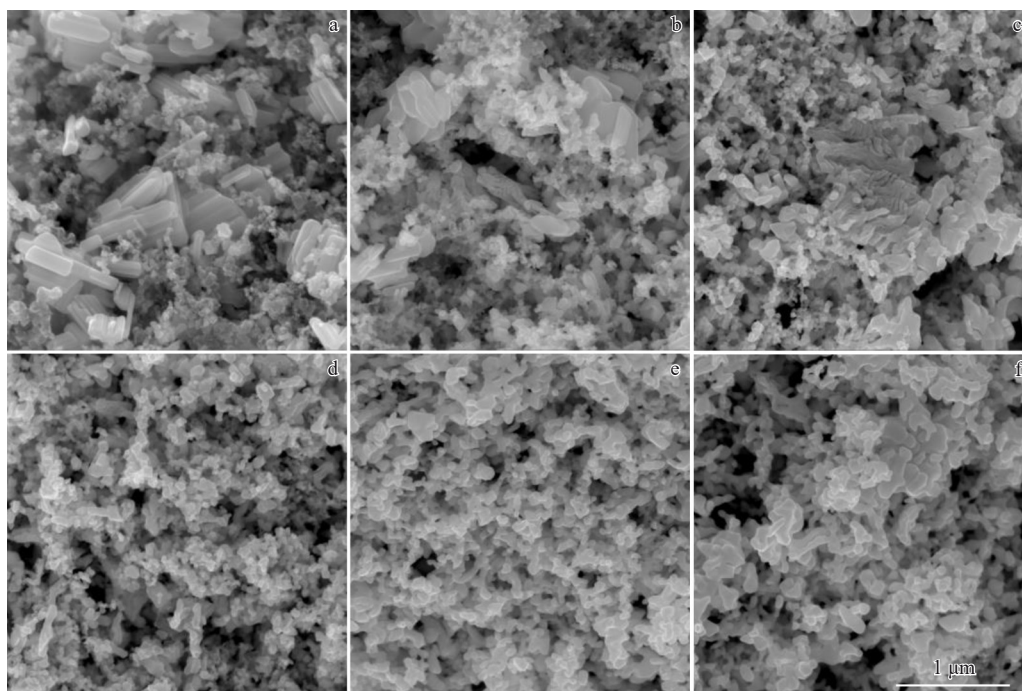


图10 真空气氛不同温度下动态碳热还原产物SEM照片

Fig.10 SEM images of the products obtained by dynamic carbothermal reduction in vacuum atmosphere at different temperatures: (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, (d) 1000 °C, (e) 1050 °C, and (f) 1100 °C

时,从图10f中可以明显观察到粉末颗粒的长大及烧结颈,其BET为2.62 m²/g,平均粒度为118 nm。真空动态碳热还原法在1000 °C保温1 h亦可制备高品质纳米钨粉。

3.3.4 保温时间对产物物相及形貌的影响

在确定了还原温度、气氛和采用动态还原的方式后,还需对保温时间对碳热还原反应的影响规律进行探究。在真空气氛于1000 °C进行动态碳热还原反应,分别保温1、2、3 h。从图11中可以观察到,不同保温时间对反应产物物相没有影响,不同保温时间的碳热还原产物均为纯W相;而从图12中可以观察到,随保温时间延长,钨粉末出现预烧、长大现象,粉末粒径大幅度增加且观察到大量烧结颈存在,从图13中可以确定,钨粉BET比表面积随保温时间增加由4.61 m²/g降低至3.66、3.34 m²/g,即钨粉粒度随保温时间延长由67 nm而增大至85、93 nm。由此可见长时间保温会导致粉末粒度增大,故碳热还原反应制备钨粉不宜采取过长的保温时间。

综上,对于动态碳热还原法在真空气氛1000 °C保温1 h所制备的W粉,其分散性良好,粒径均匀,BET为4.61 m²/g,等效平均粒度为67 nm。

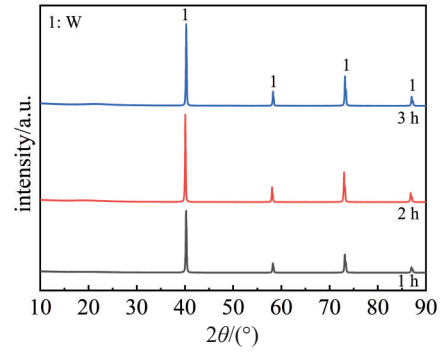


图11 不同保温时间真空气氛下动态碳热还原产物XRD图谱
Fig.11 XRD patterns of dynamic carbothermal reduction products after holding at 1000 °C in vacuum atmosphere for different time

3.4 碳热还原法制备钨粉机制分析

在完成了对碳热还原法制备钨粉的工艺研究后,对其反应机制进行进一步分析,图14示出了碳热还原反应的反应机制,如图14所示,在低温阶段生成的W₂C是由于纳米炭黑经初步反应后分布不均匀导致局部钨粉发生

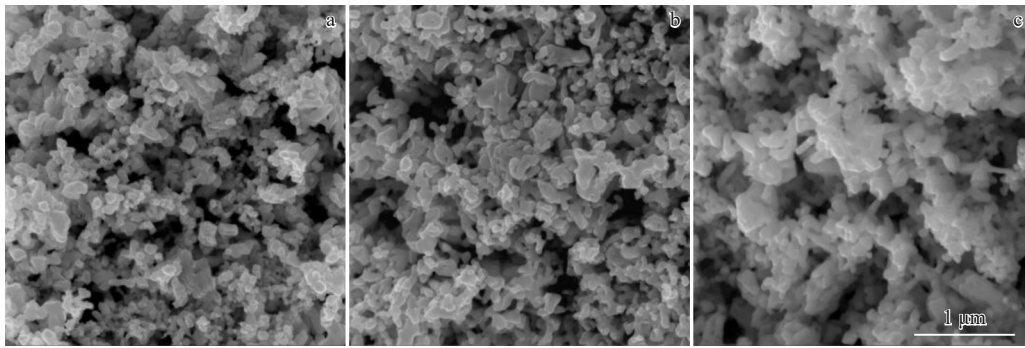


图12 不同保温时间真空气氛下动态碳热还原产物SEM照片

Fig.12 SEM images of dynamic carbothermal reduction products after holding at 1000 °C in vacuum atmosphere for different time: (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 3 h

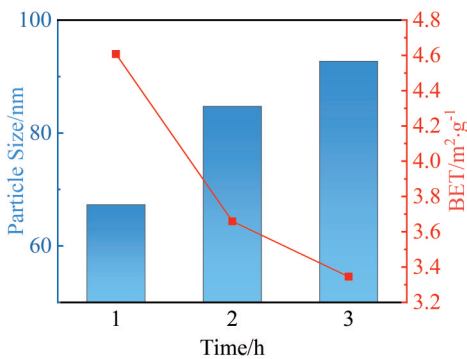


图13 不同保温时间真空气氛下动态碳热还原产物BET与粒度
Fig.13 BET and particle size of dynamic carbothermal reduction products after holding at 1000 °C in vacuum atmosphere for different time

了渗碳反应与反应(4)共同导致,Pan^[37]在其研究中表示WO₂与CO在900~950 °C会发生反应(4)导致W₂C生成,高温阶段W₂C消失则是由于发生了反应(5)^[35],该反应的进行消除了低温阶段生成的W₂C。

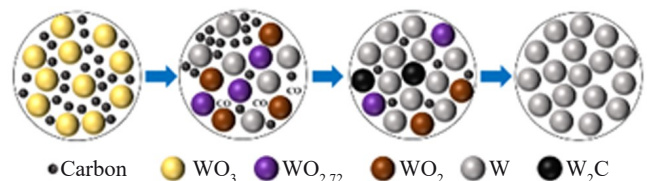


图14 碳热还原反应机制示意图
Fig.14 Schematic diagram of carbothermal reduction reaction mechanism

动态还原的优势在于反应物在动态回转的条件下可以接触得更加均匀,在真空条件下,碳热还原反应的发生几乎全部为固相反应,还原反应通过碳原子在钨氧化物中的扩散进行,也就有赖于反应物之间的相互接触,从图 7a 与图 10a 中可以看出,随着还原反应的进行,原本均匀包覆于 WO_3 表面的纳米炭黑颗粒已被大量消耗,部分钨氧化物的表面已不再有纳米炭黑包覆,其还原反应进度被减缓,这也解释了为什么在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1 h 条件下,动态还原的反应进度高于静态还原,在动态回转条件下,钨氧化物与纳米炭黑更容易均匀接触,促进还原反应的进行;由于纳米炭黑颗粒均匀包覆于钨氧化物表面,其提供的物理阻隔作用,在一定程度上阻止了粉末颗粒在还原初期的长大,使粉末颗粒具有较小的粒径,故使用碳热还原法可制备纳米钨粉。综上,动态碳热还原法在制备高纯纳米钨粉更具有优势。

4 结论

1) 真空气氛下产物纯度高于氩气气氛;随还原温度升高,产物由高价氧化钨向低价氧化钨转变并最终转变为纯钨;保温时间为 1 h 时,随还原温度从 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$,钨粉平均粒度由 67 nm 升至 118 nm,还原温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时,随保温时间从 1 h 延长至 3 h,钨粉平均粒度从 67 nm 升至 93 nm。

2) 确定了碳热还原法的反应机制,通过动/静态对比实验,发现动态还原在一定程度上可以促进反应进行。

3) 最终以 C/WO_3 为 3 的前驱体在真空 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 下通过动态碳热还原法制备了平均粒度为 67 nm 的纳米钨粉。

参考文献 References

- [1] Gu Zhongtao(古忠涛), Ye Gaoying(叶高英), Liu Chuandong(刘川东) et al. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*(核聚变与等离子体物理)[J], 2010, 30(2): 178
- [2] Gu Xiaoqian(顾晓倩), Teng Haitao(滕海涛), Qu Peng(曲鹏) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2023, 47(10): 1427
- [3] Jing Yuanyuan(金园园), He Weiwei(贺卫卫), Chen Binke(陈斌科) et al. *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2019, 62(22): 64
- [4] Cetinkaya S, Eroglu S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 51: 137
- [5] Chen Y Q, Yang R R, Zhang C et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 106: 105869
- [6] Sarmah T, Aomoa N, Bhattacharjee G et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 725: 606
- [7] Singla G, Singh K, Pandey O P. *Powder Technology*[J], 2013, 237: 9
- [8] Wang R F, Zhan X, Chen Y Q et al. *International Journal of*

- Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 118: 106495
- [9] Zhang S, Wen Y, Zhang H. *Powder Technology*[J], 2014, 253: 464
- [10] Cui Liya(崔莉亚), Wang Changji(王长记), Zhao Ziwen(赵子文) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(12): 3539
- [11] Wang Hui(王慧), Ding Chenshi(丁晨师), Xie Zhuoming(谢卓明) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(5): 1321
- [12] Li H L, Shang H J, Pan F et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 120: 106607
- [13] Ma Yunzhu(马运柱), Liu Ye(刘业), Liu Wensheng(刘文胜) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2013, 41(4): 5
- [14] Ren C, Fang Z Z, Zhang H et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 61: 273
- [15] Ricceri R, Matteazzi P. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 358(1): 71
- [16] Zhang H, Bai L, Hu P et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 31: 33
- [17] Wei Xiuyu(魏修宇). *Cemented Carbides*(硬质合金)[J], 2017, 34(5): 353
- [18] Zhang Weigang(张卫刚), Sun Yang(孙杨), Zheng Min(郑敏) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2024, 43(8): 753
- [19] Wang Zitong(王姿瞳), Dong Di(董帝), Xiong Ning(熊宁) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(5): 1229
- [20] Kamal S S K, Sahoo P K, Vimala J et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 678: 403
- [21] Li B Q, Sun Z Q, Hou G L et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 56: 44
- [22] Won C W, Nersisyan H H, Won H I et al. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2010, 14(3): 53
- [23] Xu Jie(涂洁), Xiao Han(肖晗), Liu Fahui(刘发辉). *Jiangxi Chemical Industry*(江西化工)[J], 2019, 6: 165
- [24] Ye Nan(叶楠), Tang Jiancheng(唐建成), Zhuo Haiou(卓海鸥) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(9): 2403
- [25] Zhuo Haiou(卓海鸥), Ye Nan(叶楠), Zhou Qiang(周强) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(4): 742
- [26] Wu Tong(吴桐), Tang Jiancheng(唐建成), Ye Nan(叶楠) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2016, 26(5): 1027
- [27] Tian Kaiwen(田开文), Shang Fujun(尚福军), Shi Honggang(史洪刚) et al. *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2010, 33(1): 63
- [28] Shin D, Swain B, Han C et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 86: 104995
- [29] Enneti R K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 53: 111
- [30] Sarathi R, Sindhu T K, Chakravarthy S R et al. *Journal of Alloys*

- and Compounds*[J], 2009, 475(1): 658
- [31] Ozawa E, Kawakami Y, Seto T. *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(8): 2279
- [32] Ryu T, Sohn H Y, Hwang K S *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(1): 149
- [33] Gromov A, Kwon Y S, Choi P P. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(5): 375
- [34] Sun G D, Wang K F, Song C M *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 78: 100
- [35] Yang X H, Wang K F, Bei X A *et al.* *Vacuum*[J], 2024, 222: 113015
- [36] Wang Kaifei(王凯飞). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022
- [37] Pan F, Liu J Y, Du Z *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2021, 60(1): 162

Preparation of Nano-tungsten Powder by Dynamic Carbothermal Reduction Method

Zhang Bolin, Bao Kuokuo, Tang Jiayu, Ma Yunzhu

(National Key Laboratory of Science and Technology on High-Strength Structural Materials, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: High-quality nano-tungsten powder is the prerequisite for the preparation of high-performance nanocrystalline tungsten alloys and cemented carbides. The tungsten powder prepared by hydrogen reduction produces $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, which leads to the growth of tungsten powder grains. The carbothermal reduction method can effectively avoid this problem. This study focused on the influence of carbothermal reduction temperature, atmosphere, time and dynamic/static process on the phase structure and particle size of the product. The results show that the purity of the product in vacuum atmosphere is higher than that in argon atmosphere. With the increase of reduction temperature, the product changes from high-valence tungsten oxide to low-valence tungsten oxide and finally to pure tungsten. When the holding time is 1 h, the average particle size of tungsten powder increases from 67 nm to 118 nm with the increase in reduction temperature from 1000 °C to 1100 °C. When the reduction temperature is 1000 °C, the average particle size of tungsten powder increases from 67 nm to 93 nm with the prolongation of holding time from 1 h to 3 h. Nano-tungsten powder with an average particle size of 67 nm can be prepared under the vacuum dynamic carbothermal reduction at 1000 °C for 1 h.

Key words: nano-tungsten powder; carbothermal reduction; dynamic reduction

Corresponding author: Ma Yunzhu, Ph. D., Professor, National Key Laboratory of Science and Technology on High-Strength Structural Materials, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: zhuzipm@csu.edu.cn