

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B22F 9/24 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810032167.0

[43] 公开日 2009年1月14日

[11] 公开号 CN 101342597A

[22] 申请日 2008.8.27

[21] 申请号 200810032167.0

[71] 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路1号

[72] 发明人 李 昆 李洪桂 黄 巍 李笃信

[74] 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
代理人 颜 勇

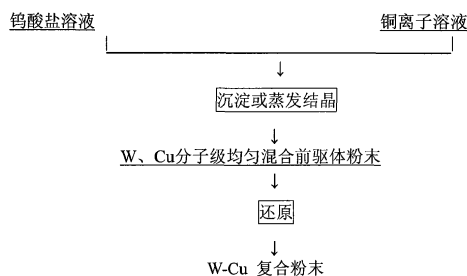
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

[54] 发明名称

一种均匀弥散的纳米级 W - Cu 复合粉制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种均匀弥散的纳米级 W - Cu 复合粉制备工艺，先分别制备钨酸盐和铜盐溶液，再使用沉淀或结晶的办法使钨酸盐溶液中的钨酸根离子和铜盐溶液中的铜离子以钨酸铜盐的化合物形式析出，从而形成 W、Cu 以分子混合的前驱体，再还原这种前驱体以获得纳米级 W - Cu 复合粉。本发明所涉及的均匀弥散的纳米级 W - Cu 复合粉制备方法，工艺简单、设备投资少、过程控制简便，适合于工业化生产、所得的复合粉能达到纳米级均匀弥散。



1、一种均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于：

通过可溶性铜盐的铜离子与可溶性钨酸盐中的钨酸根离子作用形成难溶钨酸铜盐从水溶液中析出，形成 W、Cu 以分子混合的前驱体，再还原该前驱体获得纳米级 W-Cu 复合粉。

2、如权利要求 1 所述的均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于：所述的可溶性钨酸盐为钨酸铵或钨酸钠，所述的可溶性铜盐为氯化铜、硝酸铜、硫酸铜或醋酸铜。

3、如权利要求 1 所述的均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于，所述的铜离子可以 Cu^{2+} 或 $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4^{2+}$ 的形式存在。

4、如权利要求 1 所述均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于，从水溶液中析出难溶钨酸铜盐的方法为沉淀或蒸发结晶。

5、如权利要求 1 所述均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于，所述的形成前驱体的过程为：将可溶性钨酸盐和可溶性铜盐化合物或溶液配制成的母液直接沉淀或在水浴中加热至 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 然后保温，母液中均匀析出沉淀物，将得到的沉淀经过滤清洗后干燥至质量恒定，得到前驱体粉末。

6、如权利要求 1 所述均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于，从所述前驱体中采用直接氢还原方法获得纳米级 W-Cu 复合粉。

7、如权利要求 6 所述均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于，所述的直接氢还原方法为将前驱物放入硅棒还原炉中先在 450°C 通 H_2 还原，再在 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 通 H_2 还原。

8、如权利要求 1 所述均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于，所述的水溶液的 PH 值为 $2\sim 10$ 。

9、如权利要求 8 所述均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于，所述的水溶液的 PH 值优选为 $8\sim 10$ 。

10、如权利要求 1~9 任一项所述均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于，所述的钨酸根离子存在于钨酸盐溶液中，该钨酸盐溶液的浓度按 WO_3 计量为 $60\sim 360\text{g/L}$ ，溶液中铜和钨的 mol 比为 $2: 1-1: 1$ 。

一种均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法

技术领域

本发明属于金属材料领域，涉及一种均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法。

背景技术

W-Cu 复合材料因具有良好的物理、力学性能，较强的抗烧蚀性、抗热震性，以及优异的热控和微波吸收性能等，被广泛用于电接触器、真空断路器、热沉材料等功能和结构器件中。在这些应用中，常要求 W-Cu 材料具有较高的致密化程度和均匀的结构以提高其性能。然而对于以颗粒重排为烧结致密化主导机制的 W-Cu 体系来说，由于 W、Cu 互不相溶，且两者的密度相差较大，难以通过两元素粉末均匀混合以获得均匀化的微观结构，同时由于两组元熔点相差很大，要达到较高的烧结致密化程度同样存在困难。

有研究表明细化原料粉体、改善成分均匀性是改善其烧结性能的主要途径。所以，近年来，有关超细以及纳米 W-Cu 粉体的制备及其烧结性能的研究引起了人们的重视。然而通过将两种金属粉末机械混合方法制备超细且 W、Cu 组分弥散分布的 W-Cu 复合粉体仍较困难，而采用金属氧化物粉末共还原法（流程如图 1 所示）、喷雾干燥法等化学合成法，虽然可以制得超细乃至纳米级的 W-Cu 复合粉，但是由于 W、Cu 在前驱体中仍属于有一定粒度的钨、铜氧化物颗粒的机械混合物，因此其复合粉难以达到纳米级均匀弥散。

发明内容

本发明所要解决的技术问题在于克服现有技术的不足，提供一种均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，该方法工艺简单、设备投资少、过程控制简便，适合于工业化生产、所得的复合粉能达到纳米级均匀弥散。

本发明的技术解决方案如下：

一种均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，其特征在于：

通过可溶性铜盐的铜离子与可溶性钨酸盐中的钨酸根离子作用形成难溶钨酸铜盐

从水溶液中析出，形成 W、Cu 以分子混合的前驱体，再还原该前驱体获得纳米级 W-Cu 复合粉。

所述的可溶性钨酸盐为钨酸铵或钨酸钠，所述的可溶性铜盐为氯化铜、硝酸铜、硫酸铜或醋酸铜。

所述的铜离子可以 Cu^{2+} 或 $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4^{2+}$ 的形式存在。

从水溶液中析出难溶钨酸铜盐的方法为沉淀或蒸发结晶。

所述的形成前驱体的过程为：将可溶性钨酸盐和可溶性铜盐化合物或溶液配制成的母液直接沉淀或在水浴中加热至 80~100℃ 然后保温，母液中均匀析出沉淀物，将得到的沉淀经过滤清洗后干燥至质量恒定，得到前驱体粉末。

从所述前驱体中采用直接氢还原方法获得纳米级 W-Cu 复合粉。

所述的直接氢还原方法为将前驱物放入硅棒还原炉中先在 450℃ 通 H_2 还原，再在 700-800℃ 通 H_2 还原。

所述的水溶液的 PH 值为 3~10，优选 8~10。

所述的钨酸根离子存在于钨酸盐溶液中，该钨酸盐溶液的浓度按 WO_3 计量为 60~360g/L，溶液中铜和钨的 mol 比为 2: 1-1: 1。

有益效果：

本发明基于各种钨酸根离子与铜离子能够形成难溶的钨酸盐的原理，获得 W、Cu 成分子级混合的化合物，因而提供了一种先制备 W、Cu 分子级均匀混合的前驱体，再还原得到 W、Cu 复合粉的方法。本发明所涉及的均匀弥散的纳米级 W-Cu 复合粉制备方法，工艺简单、设备投资少、过程控制简便，适合于工业化生产、所得的复合粉能达到纳米级均匀弥散（具体实验参数见实施例）。

附图说明

图 1 为金属氧化物粉末共还原法制备 W-Cu 复合粉工艺流程图；

图 2 为本发明制备 W-Cu 复合粉的工艺流程图；

图 3 为本发明制备的 W-Cu 复合粉前驱体的 X-衍射分析结果；

图 4 为本发明制备的 W-Cu 复合粉的 SEM 照片。

具体实施方式

下面参照附图和实施例对本发明的实施进行说明。

图1显示了本发明的工艺流程，具体包括以下步骤：

1、以氨水溶解 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体制备 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液或者市购商业 Na_2WO_4 溶解得到 Na_2WO_4 溶液，其浓度按 WO_3 计量为60-360g/l，再配制PH值为3-10的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液（或者 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{AC})_2$ 、 CuCl_2 溶液），将两种溶液混合；

2、使上述混合溶液沉淀或蒸发结晶得到钨酸铜沉淀物，将沉淀过滤清洗后在真空干燥箱中 80°C 下干燥至质量恒定，得到前驱体粉末；

3、上述前驱体粉末在硅棒还原炉中先在 450°C 通 H_2 还原1小时，再在 $700\text{-}800^\circ\text{C}$ 通氢气（ H_2 ）还原1小时，得到均匀混合的纳米级W-Cu复合粉。

以下再以具体实施例进一步说明本发明的技术内容：

实施例1

以含 WO_3 含量为60g/l的 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液与PH为9的含氨 Cu^{2+} 溶液配制获得母液；将母液在水浴中加热至 80°C ，随着溶剂的挥发，结晶到一定程度，母液中均匀析出沉淀物，将得到的沉淀过滤清洗后在真空干燥箱中 80°C 下干燥至质量恒定，得到前驱体粉末，X-衍射分析结果表明（附图3）前驱体为钨酸铜和碱式钨酸铜的混合物；将获得的前驱体粉末在硅棒还原炉中先以 450°C 通 H_2 还原1小时，再以 700°C 通 H_2 还原1小时，得到W-Cu复合粉。所得W-Cu复合粉末的SEM图片（附图4）表明该前驱体粉末还原制得的W-Cu复合粉颗粒细小均匀，颗粒形貌为近球形，其点扫描能谱、面扫描能谱、100nm区域扫描能谱、200nm区域扫描能谱结果显示均同时含有W、Cu组分，表明独立的W、Cu颗粒小于100nm，为纳米混合粉。

为表征所制得W-Cu复合粉的均匀性，对其进行了六个不同位置、不同大小区域的EDX分析，所得结果表明在这些不同区域内的Cu、W原子比分别1:1.20至1:1.27之间，彼此非常接近，因此还原后获得的W-Cu复合粉化学成分均匀。

实施例2

将 WO_3 含量为360g/l的 Na_2WO_4 溶液与PH为3的 CuCl_2 溶液混合后便析出沉淀物，

将得到的沉淀过滤清洗后在真空干燥箱中 80℃下干燥至质量恒定，得到前驱体粉末，将前驱体粉末在硅棒还原炉中先以 450℃通 H₂ 还原 1 小时，再以 800℃通 H₂ 还原 1 小时，得到 W-Cu 复合粉。所得 W-Cu 复合粉末的 X-衍射结果、SEM 结果表明复合粉达到了纳米均匀混合。

实施例 3

以 (NH₄)₂WO₄、CuSO₄ 为原料，将 WO₃ 计量为 120g/l 的 (NH₄)₂WO₄ 溶液与 PH 为 10 的 Cu²⁺ 溶液配制获得母液；将母液在水浴中加热至 80℃，保温 1 小时后，母液中均匀析出沉淀物，将得到的沉淀过滤清洗后在真空干燥箱中 80℃下干燥至质量恒定，得到前驱体粉末，前驱体粉末在硅棒还原炉中先以 450℃通 H₂ 还原 1 小时，再以 700℃通 H₂ 还原 1 小时，得到纳米级 W-Cu 复合粉。

实施例 4

以 Na₂WO₄、Cu(AC)₂ 为原料，将以 WO₃ 计量为 60g/l 的 Na₂WO₄ 溶液与 PH 为 9 的 Cu(AC)₂ 溶液配制获得母液；将母液在水浴中加热至 80℃，保温 1 小时后，母液中均匀析出沉淀物，将得到的沉淀过滤清洗后在真空干燥箱中 80℃下干燥至质量恒定，得到前驱体粉末；获得的前驱体粉末在硅棒还原炉中先以 450℃通 H₂ 还原 1 小时，再以 700℃通 H₂ 还原 1 小时，得到纳米级 W-Cu 复合粉。

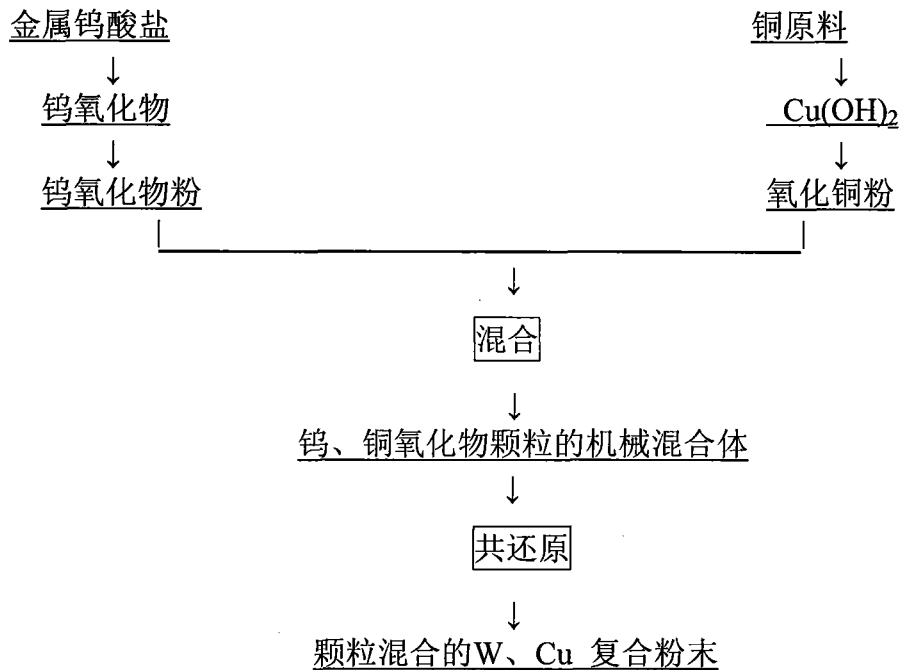


图1

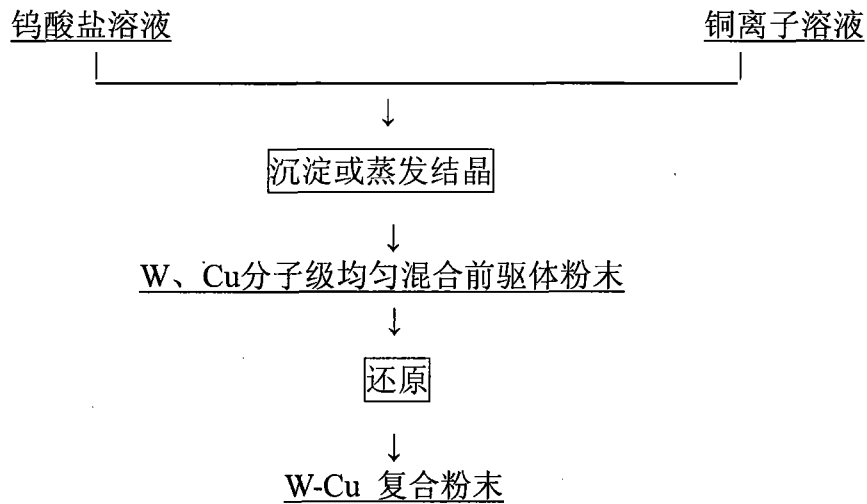


图2

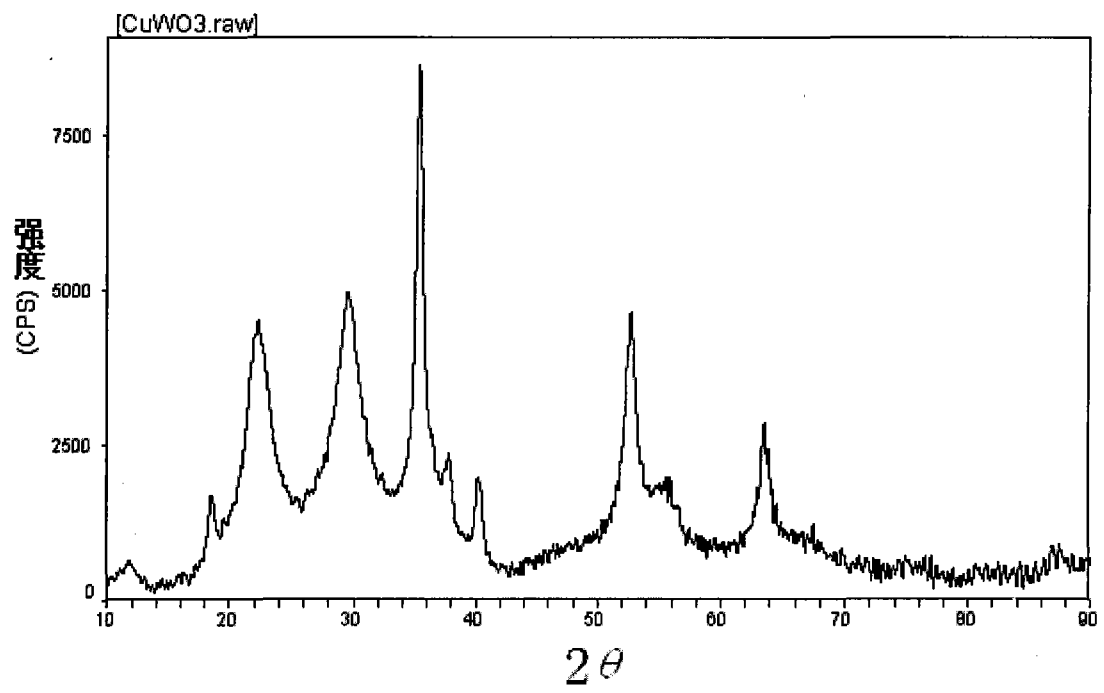


图 3

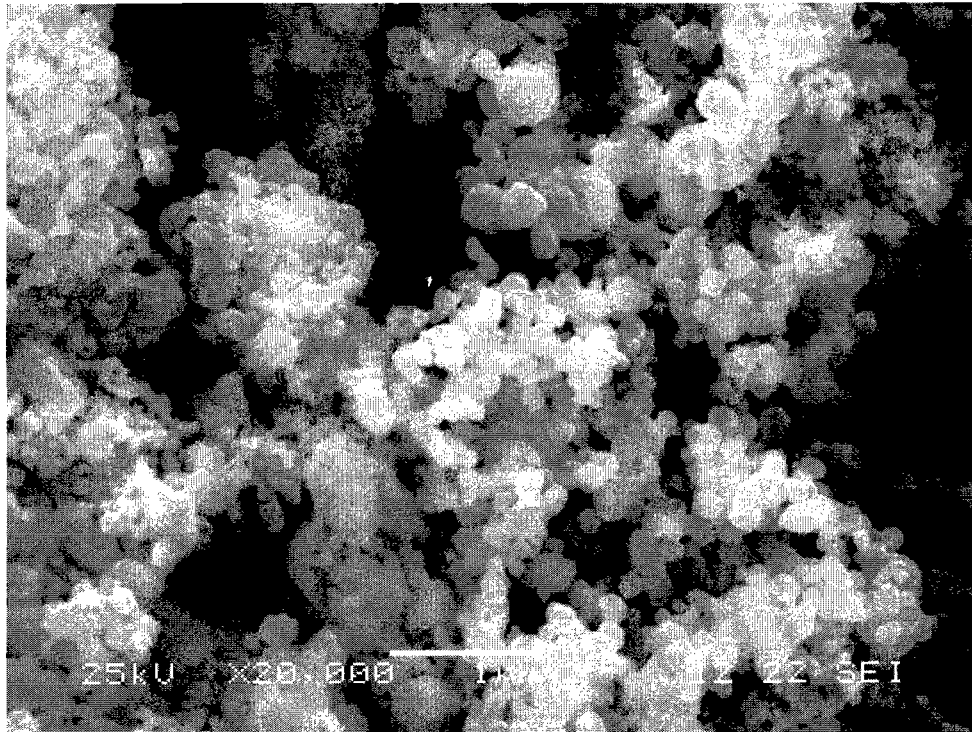


图 4