



碳辅助氢还原制备纳米钨粉的工艺及机理

吴 桐, 唐建成, 叶 楠, 卓海鸥, 薛滢妤, 周旭升

(南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031)

摘 要: 以偏钨酸铵和葡萄糖为原料, 采用碳辅助氢气还原的方法制备出纳米 W 粉, 并研究 W、C 摩尔比和还原工艺对 W 粉的平均粒度和残碳量的影响。结果表明: 还原产物、W 粉的平均粒度和残 C 量与还原温度和 W、C 摩尔比密切相关, 而当还原时间超过 1 h 后, 还原时间对 W 粉的平均粒度和残 C 量没有明显的影响。还原产物决定于还原温度, W、C 摩尔比为 1:2.6 的前驱体在 700、750、800 °C 还原以后得到的产物分别为 W+WO₂、W+W₂C+WC 和 W。W 粉的粒度随着 W、C 摩尔比由 1:2.0 增加到 1:3.0 而由 98 nm 减小到 42 nm, 但 W 粉的残 C 量在 W、C 摩尔比小于 1:2.6 时都在 0.05%(质量分数)以下, W、C 摩尔比继续增加时, W 粉的残 C 量显著增加。W、C 摩尔比为 1:2.6 的原料经 800 °C 还原 1 h 后得到无明显团聚的 W 粉, 其平均粒度为 46 nm, 残 C 量为 0.05%(质量分数)。

关键词: 纳米 W 粉; 碳辅助氢还原; 还原温度; 还原时间

中图分类号: TF123.7

文献标志码: A

W 具有高密度、高熔点、高硬度、高耐磨性、低热膨胀系数、优异的导电导热性能以及良好的耐腐蚀性而在高密度合金和硬质合金等领域得到广泛的应用^[1-2], 制备出均匀细小无团聚的 W 粉是改善钨基高密度合金和 WC-Co 硬质合金的关键^[3-4]。

目前, W 粉的制备方法主要有氧化钨氢还原法^[5-7]和氧化 W、C 还原法^[8-19]。氧化钨氢还原具有反应温度低和 W 粉纯度高优点, 但氢还原时会产生大量的水蒸汽, 而水蒸汽会加速氧化钨的挥发, W 粉会通过“挥发-沉积”的过程快速长大, 从而难以制备出纳米 W 粉^[10-13]。傅小明^[14]以仲钨酸铵为原料还原出的球形亚微米 W 粉粒度约为 100 nm, WU^[15]即使利用纳米针紫钨为原料, 利用氧化钨氢还原法也难以得到 100 nm 以下的 W 粉。氧化 W、C 还原尽管可以消除水蒸汽对氧化钨挥发的影响, 但 C 还原所需要的高温会加速 W 粉的长大, SWIFT 等^[16]通过还原包覆了碳的 WO₃ 前驱体制得纳米 W 粉也无法解决此难题。因此, 克服氢还原和 C 还原制备 W 粉的不足, 开发出适用于制备性能优良的纳米 W 粉的新工艺是硬质合金合金领域目前的一个研究难点。

为了克服氧化钨氢还原和 C 还原制备 W 粉时存

在的问题, 本文作者将氢还原与碳还原两种制备方法相结合, 利用 C 与水蒸汽在一定温度下会生成一氧化碳和氢的特性, 消除水蒸汽对氧化钨挥发的影响, 采用 C 辅助氢还原的方法制备出均匀细小无团聚的纳米 W 粉, 并研究还原温度、W、C 摩尔比和还原时间对还原产物、纳米 W 粉粒度和纯度的影响^[17]。

1 实验

本实验按 W、C 摩尔比 1:2.0~1:3.0 配置偏钨酸铵与葡萄糖的水溶液, 溶液蒸发干燥后在氮气气氛下经 400 °C 煅烧 2 h 后得到前驱体粉末, 前驱体粉末在管式气氛炉中分别在 700、750、800 °C 保温 30~150 min 进行碳辅助氢还原, 待降至 400 °C 时通入氩气进行钝化处理。

利用 X 射线衍射仪分析样品的物相, 利用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的显微组织, 对 SEM 像进行 2D-晶粒尺寸分析, 在每个样品不同视场内取 300 个 W 晶粒, 采用直线截距法测量晶粒尺寸^[18], 利用化学分析方法测量样品的残 C 量。

2 结果与讨论

2.1 还原温度对还原产物的影响

偏钨酸铵粉末与葡萄糖以 W、C 摩尔比 1:2.6 的比例混合煅烧后制备的前驱体以及前驱体分别在 700、750、800 °C 下还原 1 h 的产物的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, 前驱体的衍射峰为漫散峰, 说明前驱体由非晶态的钨氧化物组成。前驱体经 700 °C 还原 1 h 后非晶态物质完全消失, 此时主要由 WO_2 和 W 组成, 这说明前驱体的还原反应在 700 °C 已经开始, 但还原反应不充分, 产物中还有氧化钨存在。当还原温度升高到 750 °C 时, 还原产物的物相发生了显著的变化, 样品中除了有 W 存在外, 还有 W_2C 和 WC 存在, 这说明前驱体经 750 °C 还原 1 h 后除了发生还原反应外, 还发生碳化反应。当前驱体经 800 °C 还原 1 h 后, 样品中的 W_2C 和 WC 完全消失, 得到纯净的 W 粉, 而且 W 的衍射峰有明显的宽化, 说明此时 W 粉的粒度有所细化。

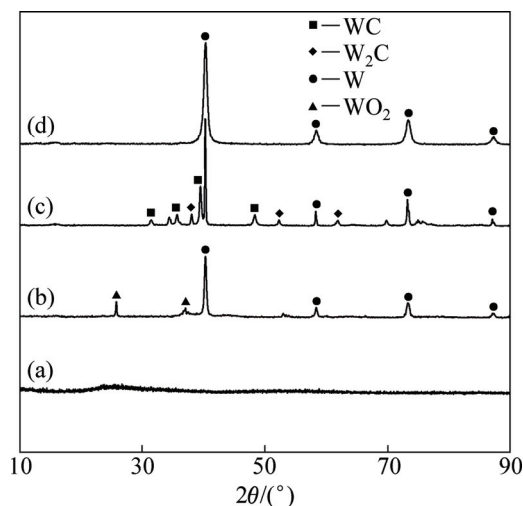


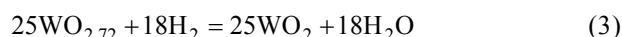
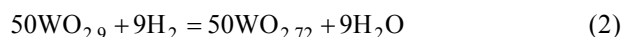
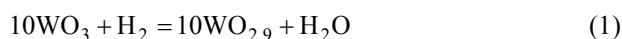
图 1 W、C 摩尔比为 1:2.6 的前驱体及前驱体在不同温度下还原 1 h 后产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of precursor with tungsten carbon molar ratio of 1:2.6 and products prepared by carbon assisting hydrogen reduction of precursor at different temperatures for 1 h: (a) Precursor; (b) $\theta=700$ °C; (c) $\theta=750$ °C; (d) $\theta=800$ °C

偏钨酸铵粉末与葡萄糖以 W、C 摩尔比 1:2.6 的比例混合煅烧后制备的前驱体以及前驱体分别在 700、750、800 °C 下还原 1 h 后产物的 SEM 像如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出, 前驱体粉末呈现松散的

不规则形状。不同还原温度条件下得到的产物颗粒形貌有明显区别。经 700 °C 还原 1 h 制备出的粉末的 SEM 像如图 2(b)所示, 颗粒大部分呈絮状, 有部分颗粒表面部形核成近球形的颗粒, 仍保留了前驱体松散的状态。经 750 °C 还原 1 h 制备出的粉末的 SEM 像如图 2(c)所示, 此时, 仍存在大量的絮状颗粒, 在絮状颗粒的表面部已经大量开始形核生成近球形的 W_2C/WC 颗粒, 但生成的 W_2C/WC 颗粒有明显的团聚现象, 且 W_2C/WC 颗粒的尺寸不均匀。经 800 °C 还原 1 h 制备出的粉末的 SEM 像如图 2(d)所示, 得到的 W 粉呈近球形, 表面光滑, 颗粒细小而均匀, 而且没有明显的团聚现象, 经测量, 平均粒径约为 46 nm。

当没有碳存在时, 氧化钨氢还原法制备 W 粉是一个渐变的过程, 由 WO_3 一步步还原成 $WO_{2.9}$ 、 $WO_{2.7}$ 、 $WO_{2.0}$, 最后得到纯净的 W 粉, 每一步的反应方程式分别为



由以上 4 个反应方程式可以看出, 氧化钨氢还原制备 W 粉时, 大量的水蒸汽产生。W 的氧化物具有挥发性, W 粉在氢还原过程中的长大是通过氧化钨的“挥发-沉积”来实现的。而且氧化钨氢还原过程中产生的水蒸汽会促进氧化钨的挥发, 并与氧化钨生成水合氧化钨 $WO_2(OH)_2$, 继而与 H_2 发生均相还原反应, 还原产物会沉积在已经形核的 W 粉上, 从而致使 W 粉长大^[19]。水蒸汽的存在会促进 W 粉的长大, 温度越高, 水蒸气浓度越高, W 粉长大越明显, 这是氢还原难以制备纳米 W 粉的难点。

当有 C 存在时, 碳辅助氢还原制备 W 粉时, 除了有氢还原制备 W 粉的 4 个反应外, C 会与 H_2O 发生反应, 其化学反应方程为



代入热力学数据^[20], 其 $\Delta G = 131307 - 133.65T$, 由此可以计算出此反应的 ΔG 在温度高于 709 °C 时为负, 即此反应在 709 °C 以上会发生。因此, 当还原温度低于 709 °C 时, C 对 W 粉的还原没有作用, 当还原温度大于 709 °C 时, C 能与 H_2O 反应生成 CO 和 H_2 , 从而可以消除水蒸汽对氧化钨挥发的影响, 这与实验结果相符。

而 C 与 H_2O 反应生成的 CO 会与 W 发生反应生成 W_2C , 进而会生成 WC, 其反应的方程式为

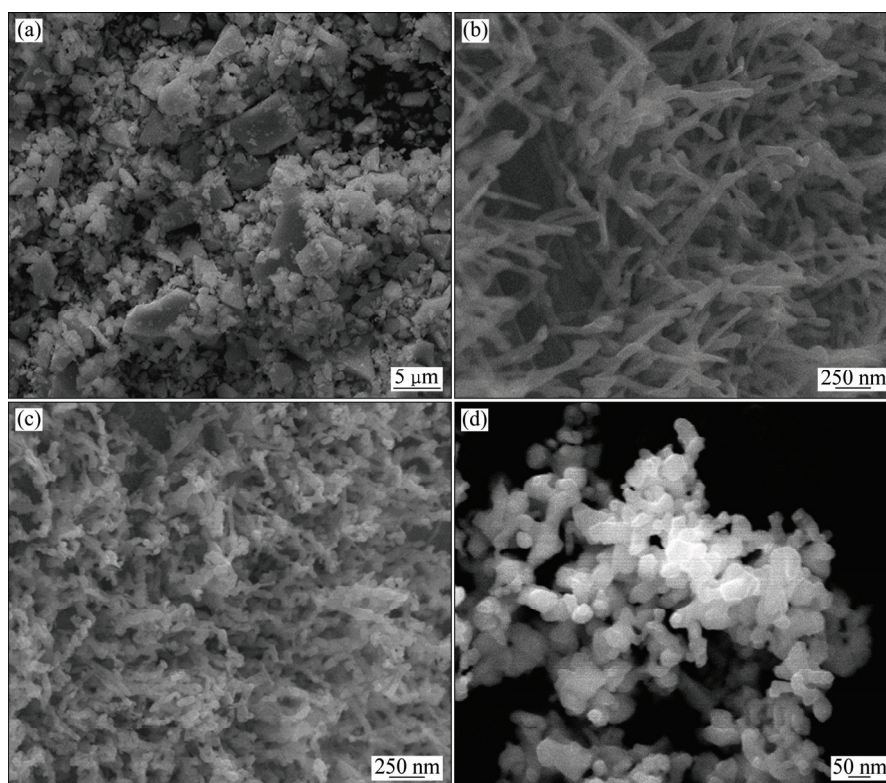


图 2 W、C 摩尔比为 1:2.6 的前驱体在不同温度下还原 1 h 产物的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of products prepared by carbon assisting hydrogen reduction of precursor with tungsten carbon molar ratio of 1:2.6 at different temperatures for 1 h: (a) Precursor; (b) $\theta=700\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $\theta=750\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $\theta=800\text{ }^{\circ}\text{C}$



代入热力学数据, 其 $\Delta G = -198827 + 190.606T$, 由此可以计算出此反应的 ΔG 在温度低于 $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为负, 即此反应在 $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下会发生。当还原温度在 $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时, 生成的 CO 会与钨反应生成 $\text{W}_2\text{C}/\text{WC}$, 还原温度只有在 $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时碳辅助氢还原才能制备出纯 W 粉, 这与实验结果相符。

2.2 还原时间对纳米 W 粉粒度的影响

偏钨酸铵粉末与葡萄糖以 W、C 摩尔比 1:2.6 的比例混合煅烧后制备的前驱体在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分别还原 30、60、90、120、150 min 的产物的 XRD 谱如图 3 所示。从图 3 可以看出, 还原时间为 30 min 时, 氧化钨的还原并不充分, 产物中存在部分 WO_2 ; 当还原时间超过 60 min 时, 还原产物全部转化为 W。

图 4 所示为偏钨酸铵粉末与葡萄糖以 W、C 摩尔比 1:2.6 的比例混合煅烧后制备的前驱体在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分别还原 30、60、90、120、150 min 产物的 SEM 像。从图 4(a)可以看出, 当还原时间为 30 min 时, 还原产物团聚严重, 大颗粒氧化钨上沉积了还原的小颗粒 W 粉, W 粉颗粒形貌及大小不均匀, 这与 XRD 的检测

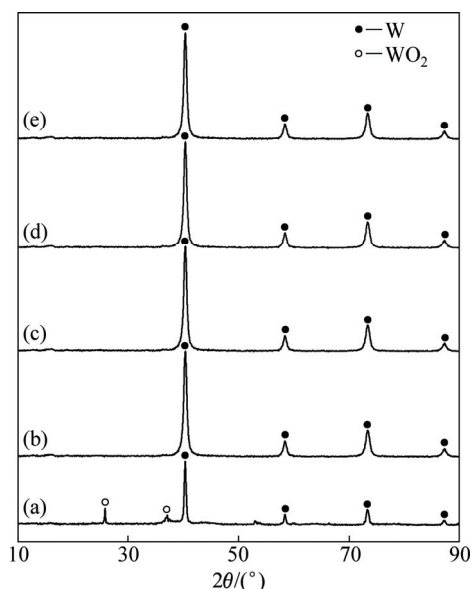


图 3 W、C 摩尔比为 1:2.6 的前驱体在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下还原不同时间的产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of products prepared by carbon assisting hydrogen reduction of precursor with tungsten carbon molar ratio of 1:2.6 at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different reduction time: (a) $t=30\text{ min}$; (b) $t=60\text{ min}$; (c) $t=90\text{ min}$; (d) $t=120\text{ min}$; (e) $t=150\text{ min}$

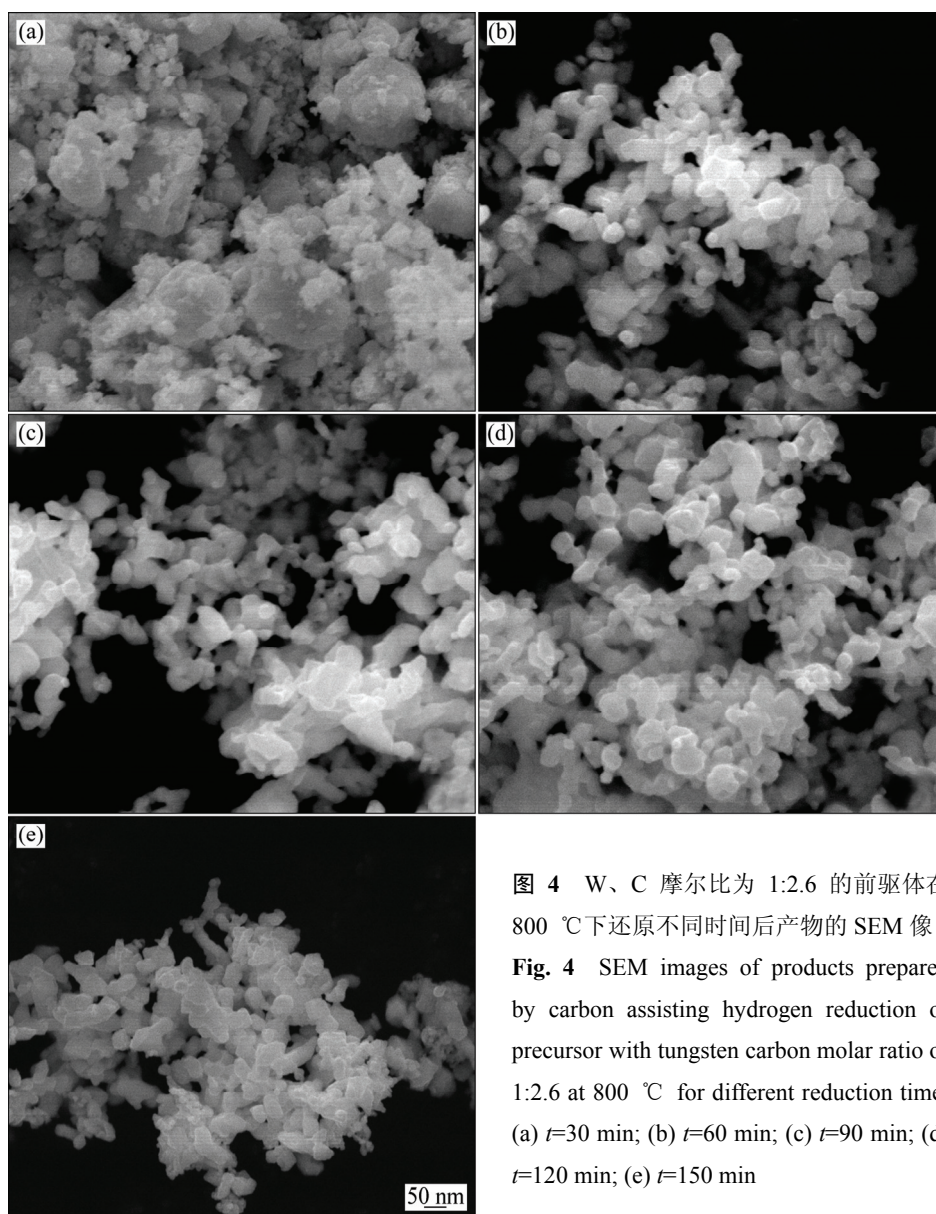


图 4 W、C 摩尔比为 1:2.6 的前驱体在 800 °C 下还原不同时间后产物的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of products prepared by carbon assisting hydrogen reduction of precursor with tungsten carbon molar ratio of 1:2.6 at 800 °C for different reduction time: (a) $t=30$ min; (b) $t=60$ min; (c) $t=90$ min; (d) $t=120$ min; (e) $t=150$ min

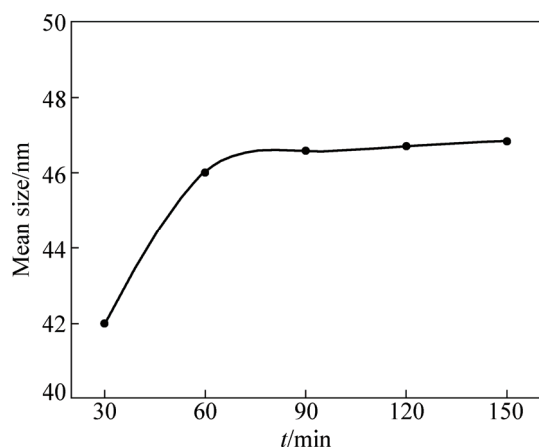


图 5 还原时间对 W 粉平均粒度的影响

Fig. 5 Effects of reduction time on mean size of tungsten powders

结果相符。从图 4(b)~(e)可以看出, 当还原时间超过 60 min 时, 氧化钨已经完全还原成 W 粉, W 粉的形貌、粒度以及分散性均无明显变化, 均呈近球形, 表面光滑, 颗粒细小而均匀, 分散性良好。

对 SEM 像进行 2D-晶粒尺寸分析, 以粒度 d 为纵坐标, 还原时间 t 为横坐标得到 W 粉平均粒度与还原时间的关系图如图 5 所示。由图 5 可以看出, 当还原时间低于 60 min, W 粉粒度呈增大的趋势; 当还原时间超过 60 min, W 粉粒度保持在 46~47 nm 的范围内, 还原时间的延长对 W 粉粒度的影响不明显。出现这种现象的原因是当还原时间低于 60 min 时, W 粉晶粒未发育完全, 所以 W 粉粒度变化较为明显; 还原时间超过 60 min 时, 氧化钨被完全还原, 延长还原时间只会增加水蒸汽的浓度, 促进还原过程中的气相迁移, 但

C 会消耗生成的水蒸汽, 还原过程中水蒸汽的浓度始终保持在较低的范围内, 从而抑制细小的 W 粉沉积在较大的 W 粉颗粒上, 因此, 即使还原时间延长, W 粉的粒度没有显著变化。

2.3 W、C 摩尔比对纳米 W 粉粒度与残 C 量的影响

前驱体经合适的还原工艺还原后可以得到 W 粉。当还原时间超过 1 h, 还原时间对 W 粉的平均粒度和含 C 量的影响不明显, W 粉的平均粒度和含 C 量与 W、C 摩尔比密切相关。

当还原温度为 800 °C, 还原时间为 1 h 时, W、C 摩尔比对 W 粉粒度和残 C 量的影响的如图 6 所示。由图 6 可以看出, W、C 摩尔比会显著影响纳米 W 粉的粒度和残 C 量。当 W、C 摩尔比小于 1:2.6 时, 残 C 量都小于 0.05%(质量分数); 但 W、C 摩尔比大于 1:2.6 时, W 粉中的残 C 量显著增加。当 W、C 摩尔比较低时, C 会全部与水蒸汽发生反应, 在 W 粉中不会残留, 还原出纯度较高的 W 粉。而当 W、C 摩尔比大于 1:2.6 时, 由于 C 并不会参与氧化钨的还原反应, 也不会发生碳化发应, 只能以游离的形式存在于 W 粉中, 从而影响 W 粉的纯度, 发生残 C 量显著升高的现象。

W 粉粒度随着配碳量的增加逐渐减小, 并且粒度下降的幅度逐渐减慢, 当 W、C 摩尔比由 1:2.0 升高到 1:3.0, W 粉的粒度由 98 nm 降到 42 nm。还原过程中, C 会消耗还原反应中生成的水蒸汽, W、C 摩尔比越高, 消耗的水蒸汽越多, 对氧化钨挥发的抑制越显著, W 粉的粒度越细; 当 W、C 摩尔比较低时, 由于反应中产生的水蒸汽的浓度较高, 少量的 C 难以显著降低水蒸汽的浓度, 抑制氧化钨的效果会减弱, W

粉粒度下降的幅度因而减慢。

以偏钨酸铵和葡萄糖为原料, 采用碳辅助氢气还原的方法可以制备出纳米 W 粉, W 粉的平均粒度和残 C 量与 W、C 摩尔比和还原温度密切相关, W、C 摩尔比为 1:2.6 的原料经 800 °C 还原 1 h 后, 可以得到无明显团聚的 W 粉, 其平均粒度为 46 nm, 残留 C 含量为 0.05%。

3 结论

1) 以偏钨酸铵和葡萄糖为原料, 采用碳辅助氢气还原的方法制备出纳米 W 粉, 还原产物、W 粉的平均粒度和残 C 量与还原温度和 W、C 摩尔比密切相关, 还原时间超过 1 h 对 W 粉的平均粒度和残 C 量的影响不明显。

2) 当还原温度为 700、750 和 800 °C 时, 还原产物分别为 W+WO₂、W+W₂C+WC 和 W。热力学分析表明: 当还原温度低于 709 °C 时, C 对 W 粉的还原没有作用; 当还原温度大于 709 °C 时, C 能与 H₂O 反应生成 CO 和 H₂, 从而可以消除水蒸汽对氧化钨挥发的影响; 当还原在 770 °C 以下时, 生成的 CO 会与 W 反应生成 W₂C/WC, 还原温度只有在 770 °C 以上时, C 辅助氢还原才能制备出纯 W 粉。

3) W 粉的粒度随着 W、C 摩尔比由 1:2.0 增加到 1:3.0 由 98 nm 减小到 42 nm, 而 W 粉的残 C 量在 W、C 摩尔比小于 1:2.6 时都在 0.05%(质量分数)以下, 但 W、C 摩尔比继续增加时, W 粉的含残 C 量显著增加。

4) W、C 摩尔比为 1:2.6 的原料经 800 °C 还原 1 h 后, 得到分散性能良好的 W 粉, 其平均粒度为 46 nm, 残 C 量为 0.05%(质量分数)。

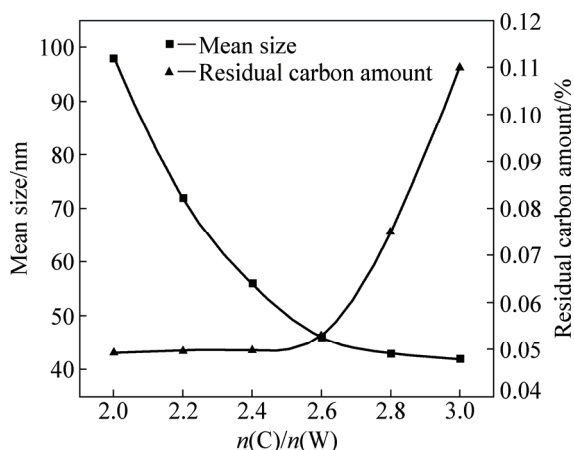


图 6 W、C 摩尔比对 W 粉粒度和残 C 量的影响

Fig. 6 Effects of tungsten carbon molar ratio on mean size and residual carbon amount of tungsten powders

REFERENCES

- [1] 吴冲沛, 聂洪波, 肖满斗. 中国超细硬质合金及原料制备技术进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(4): 39-46.
WU Chong-hu, NIE Hong-bo, XIAO Man-dou. Development on preparation technology of ultrafine-grained cemented carbides and their raw materials in China[J]. Materials China, 2012, 31(4): 39-46.
- [2] FANG Z Z, WU W, RYU T, HWANG K S, SOHN H Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide-a review[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(2): 288-299.
- [3] ZHANG H B, BAI L Y, HU P, YUAN F L, Li J L. Single-step

- pathway for the synthesis of tungsten nanosized powders by RF induction thermal plasma[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 31: 33–38.
- [4] BONACHE V, SALVADOR M D. Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC-12Co-VC/Cr₃C₂ mixture by spark plasma sintering[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(3): 1139.
- [5] MOIYSOHI Y. The preparation and characterization of ultrafine tungsten powder[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16: 347–349.
- [6] SCHUBERT W D, LASSNER E. Production and characterization of hydrogen-reduced submicron tungsten powders. Part II: Controlled decomposition of APT and hydrogen reduction of the oxides[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1991, 10(4): 171–183.
- [7] 宋志华, 郭亨群, 吴冲泮, 吴其山. 以紫钨为原料制备纳米钨粉体的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(12): 2216–2220.
- SONG Zhi-hua, GUO Heng-qun, WU Chong-hu, WU Qi-shan. Preparation of nano-tungsten powder from WO_{2.72}[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(12): 2216–2220.
- [8] FARID A, ISLAM S H, ASKARI S J, TIAN J J, GUO Shi-ju. Effect of WC particle size on the microstructure, mechanical properties and fracture behavior of WC-(W, Ti, Ta) C-6wt% Co cemented carbides[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2007, 25(5/6): 405–410.
- [9] ZHANG J X. Effect of reduction and carburization temperature of tungsten powder on WC-phase substructure and mechanical properties of WC-Co cemented carbide[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1988, 7(4): 224–228.
- [10] 王 岗, 李海华, 黄忠伟, 陈美华, 王庆康, 钟伟良. 蓝钨与紫钨氢还原法生产超细钨粉的比较[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(S1): 548–552.
- WANG Gang, LI Hai-hua, HUANG Zhong-wei, CHEN Mei-hua, WANG Qing-kang, ZHONG Wei-liang. Comparison of ultrafine tungsten powder produced by hydrogen reduction of blue tungsten oxide and violet tungsten oxide[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(S1): 548–552.
- [11] 郭 峰. 氧化钨氢气还原制备超细纳米钨粉的研究现状[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2007, 12(4): 205–210.
- GUO Feng. Research status of preparing ultrafine tungsten powders by H₂-reducing tungsten oxide[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2007, 12(4): 205–210.
- [12] 雷纯鹏, 唐建成, 刘 刚, 刘 原. 氧化钨还原过程中的形貌结构遗传特性研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2012, 40(5): 1–6.
- LEI Chun-peng, TANG Jian-cheng, LIU Gang, LIU Yuan. Research on the genetic characteristics of morphology structure of tungsten oxide during the reduction process[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2012, 40(5): 1–6.
- [13] RICCI R, MATTEAZZI P. A study of formation of nanometric W by room temperature mechanosynthesis[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 358(1/2): 71–75.
- [14] 傅小明. 仲钨酸铵循环氧化还原法制备亚微米球形钨粉[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(S1): 468–471.
- FU Xiao-ming. Submicron spherical tungsten powder prepared with ammonium paratungstate through the circulatory oxidization-reduction method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(S1): 468–471.
- [15] WU C H. Preparation of ultrafine tungsten powders by in-suit reduction of nano-needle violet tungsten oxide[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29(6): 686–691.
- [16] SWIFT G A, KOC R. Tungsten powder from carbon coated WO₃ precursors[J]. *Journal of materials science*, 2001, 36(4): 803–806.
- [17] ZHANG L, CHEN S, CHENG X, WU H P, MA Y, XIONG X J. Effects of cubic carbides and La addition on WC grain morphology, hardness and toughness of WC-Co alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(7): 1680–1685.
- [18] 廖寄乔, 黄伯云, 王 华. 超细钨粉的粒度表征[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(3): 448–453.
- LIAO Ji-qiao, HUANG Bai-yun, WANG Hua. Characterization of particle size of ultrafine tungsten powder[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(3): 448–453.
- [19] WU X W, LUO J S, LU B Z, XIE C H, PI Z M, HU M Z, XU Tao, WU G G, YU Z M, YI D Q. Crystal growth of tungsten during hydrogen reduction of tungsten oxide at high temperature[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(S3): s785–s789.
- [20] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 26–1151.
- YE Da-lun. *Thermodynamic data directory of inorganic matter*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 26–1151.

Preparation technology and mechanism of tungsten nano-powders by carbon assisting hydrogen reduction

WU Tong, TANG Jian-cheng, YE Nan, ZHUO Hai-ou, XUE Ying-yu, ZHOU Xu-sheng

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Tungsten nano-powders were prepared by carbon assisting hydrogen reduction using ammonium metatungstate (AMT) and glucose as raw materials. The effects of tungsten carbon molar ratio and reduction technology on the mean particle size and residual carbon amount of tungsten powders were investigated. The results show that the reduction products, the mean particle size and residual carbon amount of tungsten powders depend on the reduction temperature and tungsten carbon molar ratio, there is not apparent effect of reduction duration on the mean particle size and residual carbon amount of tungsten powders when reduction duration is more than 1 h. The reduction products depend on reduction temperature. When the reduction temperature is 700, 750 and 800 °C, the reduction products are W+WO₂, W+W₂C+WC and W, respectively. When the tungsten carbon molar ratio increases from 1:2.0 to 1:3.0, the mean particle size of tungsten powders decreases from 98 nm to 42 nm. The residual carbon amount of tungsten powders is less than 0.05% (mass fraction) when the tungsten carbon molar ratio is less than 1:2.6, but the continuous increase of the tungsten carbon molar ratio results in the significant increase of the residual carbon amount of tungsten powders. Tungsten nano-powders without obvious agglomeration are prepared by the carbon assisting hydrogen reduction of the precursor with tungsten carbon molar ratio of 1:2.6 at 800 °C for 1 h. The mean size and residual carbon amount of tungsten nano-powders are 46 nm and 0.05% (mass fraction), respectively.

Key words: tungsten nano-powder; carbon assisting hydrogen reduction; reduction temperature; reduction time

Foundation item: Project (51271090, 51364036, 51471083) supported by the Natural Science Foundation of China

Received date: 2014-07-21; **Accepted date:** 2016-01-10

Corresponding author: TANG Jian-cheng; Tel: +86-791-83969559; E-mail: tangjiancheng@ncu.edu.cn

(编辑 李艳红)