

超细 W-10Cu 复合粉末的湿法制备及烧结体性能

许龙山¹, 于洋², 林丽瑾³, 曾雄², 邹菲菲⁴

(1. 厦门理工学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361024; 2. 厦门虹鹭钨钼工业有限公司, 福建 厦门 361021;
3. 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005; 4. 厦门理工学院机械工程系, 福建 厦门 361024)

[摘要] 通过湿法以仲钨酸铵和硝酸铜为原料制备了 Cu 的质量分数为 10%、平均粒径约为 250 nm 的超细 W-Cu 复合粉末。用扫描电子显微镜 (SEM) 和元素分析, 结果表明: 还原温度对粉末的形态和纯度具有显著作用。粉末经注射成型后制成的生坯在 1300 °C 下、H₂ 气氛中烧结 120 min 后, 其相对密度可达 99.37%, 微观组织均匀, 具有较高的热导率, 可达 217 W/(m·K) 左右, 室温到 600 °C 范围内热膨胀系数在 $6.0 \times 10^{-6} \sim 7.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 之间。

[关键词] 钨铜; 超细 W-10Cu 复合粉末; 烧结性能; 湿法制备

[中图分类号] TF123.7⁺2; TF123.7⁺4 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1673-4432(2012)03-0042-05

钨铜复合材料结合了钨的高强度、高熔点、较低线膨胀系数和铜的高导电、导热性, 具有良好的导电导热性能、耐电弧烧蚀性能、耐高温抗氧化及抗熔焊性等特点。长期以来, 它主要作为高压开关电器的电触头得到应用^[1], 也是航天技术中作为短时耐高温热侵蚀的火箭喷管喉衬等部件的重要材料^[2]。随着钨铜复合材料应用的拓展, 对它的致密度和微观组织结构等性能指标的要求也越来越高。然而, 钨和铜不相固溶, 是一种典型的假合金^[3], 在烧结的过程中很难致密。采用传统的普通粉末混合、成型、烧结工艺流程生产的钨铜块材, 其致密度只有 92%~95% 左右, 而高性能的钨铜复合材料的致密度一般要达到 99% 以上。因此, 科学家们都在探索提高钨铜复合材料的致密度的工艺, 如真空热压烧结^[4]、活化烧结、压力熔渗^[5]等。目前, 熔渗法是制备钨铜复合材料最常用的方法之一, 尽管这种方法制备的钨铜材料致密度较高、纯度较高、含氧量较低、综合性能较好, 但也存在较大的不足, 表现在熔渗后的制品需要进行机加工以去除多余的金属铜, 增加了产品成本, 影响产品的成品率, 同时, 也不利于制备形状复杂的零部件。此外, 引入烧结助剂也是促进致密化的有效手段, 但烧结助剂的加入对材料性能产生不利影响, 如电导率、热导率的下降等, 限制了钨铜材料在电、热相关领域的应用。粉末冶金法制备钨铜复合材料常采用液相烧结法, 而在液相烧结时致密化的主导机制是钨铜颗粒的重排, 粉末的形貌、粒径、均匀性是影响颗粒重排的重要因素, 实践证明超细颗粒由于毛细管力较大有利于重排过程的进行^[6], 粉末的纯度对最后合金的热导率及电导率产生很大的影响^[7]。因此, 采用高纯度的超细或者纳米钨铜粉末可明显地改善其烧结性能, 从而获得高致密且性能优良的钨铜复合材料。本文以仲钨酸铵和硝酸铜为原料, 以常用于电子封装的 W-10Cu 为研究对象, 通过化学法获得超细且两相分布均匀的 W-10Cu 复合粉末; 对比研究模压成型和注射成型两种不同的工艺对钨铜复合材料性能的影响; 并研究 W-10Cu 复合粉末烧结行为, 探索制备致密度高、性能优良的钨铜复合材料新的工艺路线。

1 实验部分

1.1 药剂和仪器

仲钨酸铵, 分析纯, 厦门钨业海沧分公司; 硝酸铜, 化学纯, 沪宇生物科技有限公司; 扫描电

[收稿日期] 2012-04-06

[修回日期] 2012-09-06

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (51101131); 福建省自然科学基金项目 (2010J05124); 福建省教育厅科技项目 (JA10255)

[作者简介] 许龙山 (1977-), 男, 讲师, 博士, 研究方向为纳米复合材料, E-mail: winxls1@126.com

镜,型号: S3400N,日本电子公司;激光闪射导热分析仪,型号: LFA447,德国 Netzsch 公司;热膨胀仪,型号: Unitherm 1161V,美国 Anter 公司。

1.2 实验过程

以仲钨酸铵(分析纯)和硝酸铜(化学纯)为原料,通过配比使钨铜烧结样中铜的质量分数为10%。加以一定量蒸馏水和表面活性剂配成化学溶液;通过干燥研磨制得先驱粉末,然后在500℃温度下煅烧4h,煅烧产物在750~850℃进行H₂还原3h,从而制得超细 W-10Cu 复合粉末。利用扫描电镜观察该粉末的形貌、粒径;通过化学氧化还原滴定法对该粉末进行成分检测,以此确定其还原程度。

将还原所制得的超细 W-10Cu 复合粉末通过不同的成型工艺制成复合材料:1)模压成型:在380MPa压力下压制直径为10mm的标准压坯;2)注射成型:将粉末通过捏练、注射、溶剂脱脂、热脱脂后制成生坯^[8]。将模压坯和注射成型的生坯分别在1200、1250、1300、1350℃下烧结120min,得到 W-10Cu 复合材料。采用阿基米德法(H₂O 介质)测量烧结体的密度并计算出其相对密度;借助扫描电镜观察烧结体的微观结构;分别利用激光闪射导热分析仪和热膨胀仪测定热导率和热膨胀系数。

2 结果与分析

2.1 初始粉末的煅烧及还原

将真空干燥后的粉末通过同一温度(500℃)煅烧后,分别在750、800、850℃进行还原,表1为不同温度还原后的粉末成分。从表1可以看出:当还原温度为750℃时,粉末中氧质量分数为5.71%,表示粉末未还原充分;而还原温度为800℃和850℃时,还原后粉末中氧质量分数已经降低至相对较低水平,且有温度越高的还原越充分的趋势;在3个还原温度下粉末中碳质量分数和氮质量分数均比较低。图1为不同还原温度下粉末的SEM照片。

表1 不同温度还原粉末的成分
Tab.1 Concentrations of the powders with different temperature

成份/%	温度/℃		
	750	800	850
O	5.71	0.21	0.13
C	0.000 80	0.002 1	0.001 0
N	0.002 00	0.002 4	0.001 2

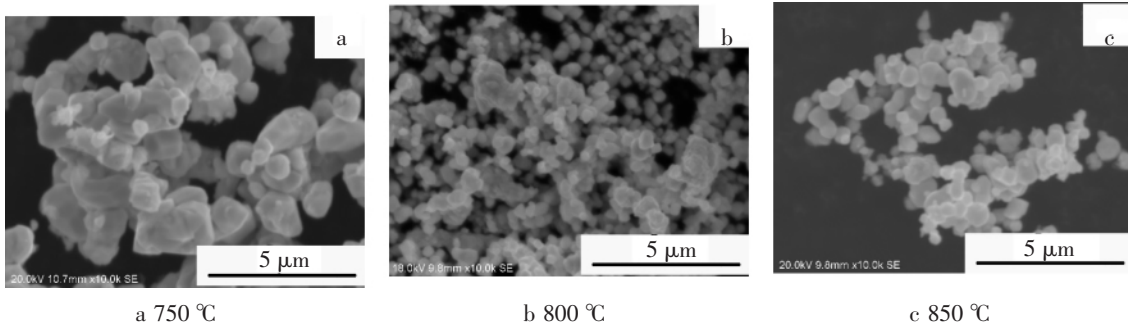


图1 不同温度还原 W-10Cu 粉末 SEM 照片

Fig.1 SEM of the W-10Cu powders with different temperature

图1a、b、c分别为经过750、800、850℃还原后粉末的扫描电镜照片。可以看出,750℃还原后的粉末粒径较大且不均匀,在较大颗粒周边有附着有小颗粒,经分析这是还原并未彻底,钨和铜还有部分以氧化物的形式存在,颗粒比较粗大,含氧量也高;800℃还原后粉末平均粒径在200~300nm之间,粒径分布比较均匀;850℃还原后的粉末粒径分布也比较均匀,但平均粒径略有增加,为500~700nm左右。这主要是由于随着温度的升高,还原过程中晶粒持续长大,导致最后粉末的粒径变大。因此,提高还原温度有利于纯度的提高,所得粉末的粒径也会长大。综合考虑,煅烧后粉末经过800℃还原效果最好。

2.2 W-10Cu 复合粉末的烧结行为

2.2.1 烧结温度对致密化的影响

取经过 800 °C 还原后的粉末分别进行模压和注射成型制成生坯，一次性烧结，烧结的温度分别为 1200、1250、1300、1350 °C，烧结时间均为 120 min. 利用阿基米德排水法测试烧结后合金的密度，结果如图 2 所示.

从图 2 中可以看出，随着温度的升高，两种工艺所得的 W-10Cu 烧结样的密度都呈现先升后降的变化趋势. 在 1300 °C 以下时，随着温度的升高，W-10Cu 烧结样的密度逐渐上升，而当温度为 1350 °C 时，其密度反而开始降低. 从而可知，1300 °C 左右是最佳的烧结温度，此时经模压成型和注射成型的 W-10Cu 合金结密度分别达到 17.16 g/cm³ 和 17.17 g/cm³，致密度分别为 99.31% 和 99.37%，基本属于全致密.

由于注射样和模压样烧结后相对应的电镜扫描照片无明显区别，故选用不同温度下烧结所得的模压样电镜扫描照片来做比较，如图 3 所示.

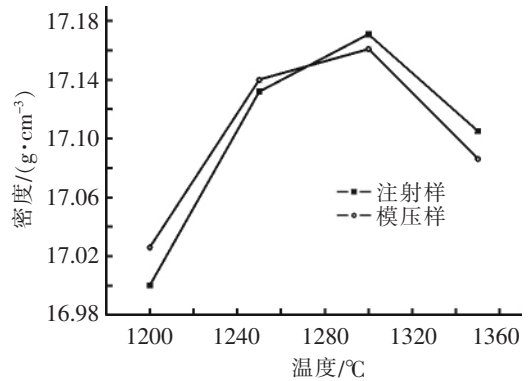
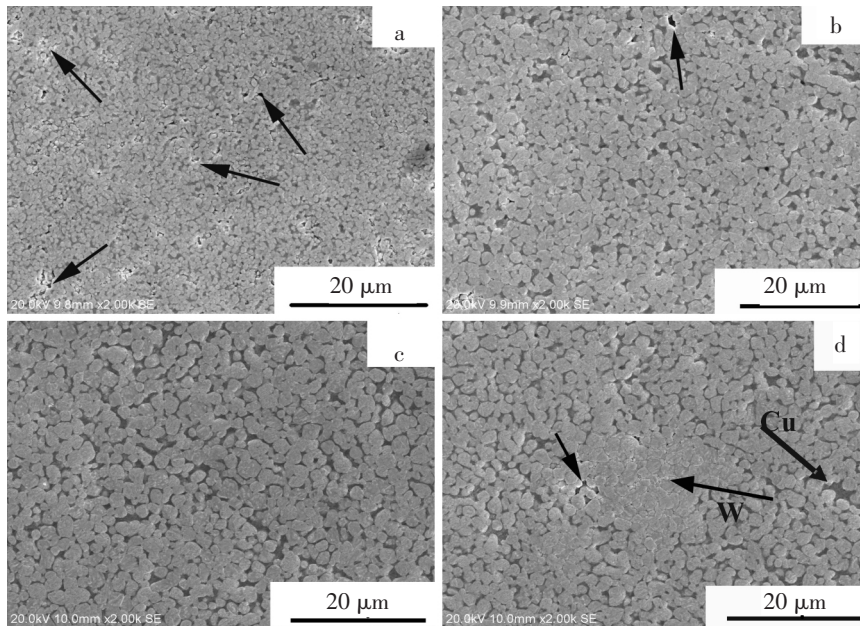


图 2 两种成型工艺的 W-10Cu 生坯在不同温度下烧结密度

Fig.2 Variation of densities of the W-10Cu composite with different forming methods and sintering temperatures



a 1200 °C; b 1250 °C; c 1300 °C; d 1350 °C

图 3 模压成型后不同温度下烧结 W-10Cu 样品的 SEM 照片

Fig.3 Variation of SEM micrographs of the W-10Cu composite after molding and sintering with different temperatures

由图 3 可以看出，在 1200 °C 和 1250 °C 下烧结的 W-10Cu 烧结样含有一些孔洞（图 3a、b、d 中箭头所指略带白色的亮点），这是导致致密度低的主要原因；而在 1300 °C 下烧结的合金样内几乎没有孔洞出现，且 W-10Cu 相分布均匀；而当温度上升到 1350 °C 时，合金内出现了钨的偏析和孔洞（图 3d 中箭头所指区域），经分析，这可能是由于烧结温度过高，导致铜相从合金内部溢出，造成钨的偏析和孔洞的增多，从而导致密度开始下降，而且可以看出，随着烧结温度的增加，晶粒尺寸也是逐渐变大.

2.2.2 粉末粒径对致密化的影响

首先选取 800 °C 和 850 °C 还原后的粉末，粉末粒径分别为 200 ~ 300 nm 范围和 500 ~ 700 nm 范围，分别在 380 MPa 的压力下进行模压成型，然后在 1300 °C 温度下进行烧结，保温时间为 120 min，

最后通过排水法测试合金的密度分别为 17.13 g/cm^3 和 16.95 g/cm^3 。图 4a、b 分别是对应的金相照片 (未腐蚀), 放大倍数为 500 倍。

从图 4 中两张图片对比可以明显的看到, 使用平均粒径为 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 的粉末经 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 一次性烧结后的 W-10Cu 合金几乎看不到明显的孔洞; 而使用平均粒径为 $500 \sim 600 \text{ nm}$ 的粉末经 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 一次性烧结后的 W-10Cu 烧结样中存在着较多的孔洞 (图 4b 中箭头所指黑点处)。从而可以得出, 粒径小的在同一温度下更容易致密化, 与 Patterson 提出的理论^[9] 相符合。

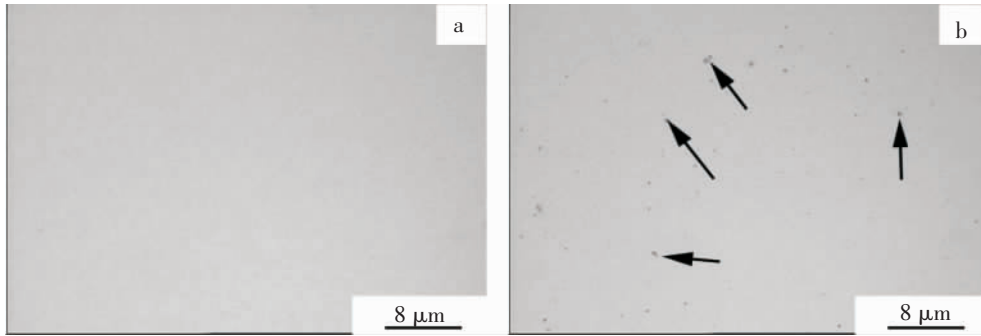


图 4 不同粒径粉末 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后 W-10Cu 合金的金相图

Fig.4 Metallographs for the W-10Cu composites sintered with two kinds of powders

2.3 W-10Cu 烧结体的热物理性能

经 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 还原得到的 W-10Cu 复合粉末, 分别利用模压成型和注射成型制成生坯, 在 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下烧结 2 h。将烧结后的合金样品加工成测试样进行检测, 结果如表 2 和图 5 所示。

表 2 复合材料热导率

Tab.2 Thermal conductivity of the composites

样品编号	烧结温度 $\theta/^\circ\text{C}$	密度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	热扩散系数/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	热导率 $\lambda/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
模压样	1300	17.12	48.8	170.6
注射样	1300	17.14	52.3	217.2
German 模型理论值	-	17.28	75.0	208.5

从表 2 可以看出, 同一种粉末所得的合金模压样的热导率为 $170.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 注射样的热导系数为 $217.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 注射样的热导系数相对要高很多。目前已有报道的 W-10Cu 合金热导率中, 最高的也是通过注射成型制得, 为 $220 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 左右^[10]。图 5 为两种

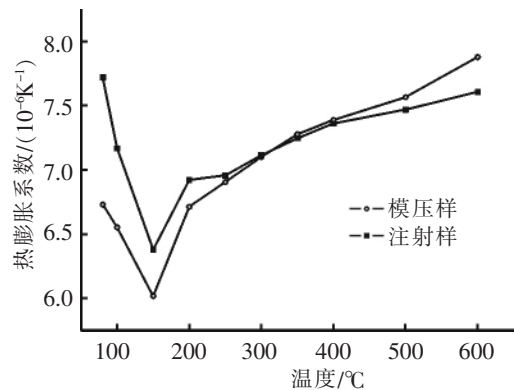


图 5 两种成型工艺制备的 W-10Cu 合金材料热膨胀系数

Fig.5 Variation of thermal expansion of the composites with different forming methods

不同成型方式所得的合金热膨胀系数随温度的变化曲线图, 由图 5 可以看出, 随着温度的逐渐升高, 热膨胀系数均呈现出先逐渐降低再升高的趋势, 且都在温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右时达到最低, 这可能与合金原子之间的相互作用力随温度变化有关, 其具体原因还需要进一步探讨。同时, 图 5 表明, 注射样比模压样的热膨胀系数更稳定, 温度在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下时, 热膨胀系数在 $(6.0 \times 10^{-6} \sim 7.8 \times 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ 之间。

3 结论

- 1) 初始粉末经过 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, 在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下于氢气气氛中保温 3 h 的还原效果最好, 还原后粉末的粒径在 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 之间。
- 2) 所制备的超细 W-10Cu 复合粉末的最佳烧结温度大约在 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, 烧结后致密度超过 99%, 且

合金的热导率在 $217 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 左右, 温度在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下时, 热膨胀系数在 $(6.0 \times 10^{-6} \sim 7.8 \times 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ 之间.

[参考文献]

- [1] 张代东, 秦亮. 电触头材料的应用与制备研究 [J]. 科技情报开发与经济, 2004, 14(10): 188-189.
- [2] 吕大铭. 我国钨铜、钨银材料的应用与发展 [J]. 中国钨业, 1999, 14(5-6): 182-186.
- [3] 蔡一湘, 刘伯武. 钨铜复合材料致密化问题和方法 [J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(2): 138-144.
- [4] 史晓亮, 邵刚勤, 段兴龙, 等. 热压烧结制备高密度钨铜合金 [J]. 机械工程材料, 2007, 31(3): 37-39.
- [5] JOHNSON J L, GERMAN R M. Phase equilibrium effects on the enhanced liquid phase sintering of tungsten-copper [J]. Metall Trans A, 1993, 24A(11): 2369-2377.
- [6] JOHNSON J L, GERMAN R M. Chemically activated liquid phase sintering of tungsten-copper [J]. Int J of Powder Metall, 1994, 30(1): 91-102.
- [7] 范志康, 梁淑华, 肖鹏. Cu 假两相合金的熔渗参数 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 102-104.
- [8] 王志法, 姜国圣, 刘正春. W-Cu 合金中 Cu 相纯度对热导的影响 [J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 1999, 30(2): 186-188.
- [9] YANG B, GERMAN R M. Powder injection molding and infiltration sintering of superfine grain W-Cu [J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1997, 33(4): 55-63.
- [10] GERMAN R M. Powder injection molding—design and applications [M]. PA, USA: Innovative Material Solutions Inc, 2003.

Fabrication and Properties of Ultrafine W-10Cu Powders and Composite

XU Long-shan¹, YU Yang², LIN Li-cui³, ZENG Xiong², ZOU Fei-fei⁴

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;

(2. Xiamen Hong Lu Tungsten Molybdenum Industry, Xiamen 361021, China;

3. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

4. Faculty of Mechanical Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: W-10Cu (by weight) ultrafine powder with particle size of about 250 nm has been synthesized by chemical method, calcination and subsequent hydrogen reduction process with reaction of ammonium paratungstate and copper salt. Scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis results showed that the reduced temperature has a significant effect on powder morphology and purity when sintered at $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ for 120 min in H_2 atmosphere, W-10Cu composite derived from injection molding can reach a relative density of 99.37%, and the microstructure are homogeneous. Furthermore, the sintered W-10Cu composite exhibited excellent thermal conductivity of about $217 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, and the coefficient of thermal expansion is between $6.0 \times 10^{-6} \sim 7.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the temperature range of $25 \text{ }^\circ\text{C}$ to $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: tungsten-copper; ultrafine W-10Cu composite powder; sintering character; wet chemical method

(责任编辑 陆英英)