

文章编号: 1004-0609(2005)01-0089-05

纳米 W-Cu 粉末的均相沉淀法制备及其烧结性能^①

程继贵, 雷纯鹏, 蒋 阳, 吴玉程, 夏永红
(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 采用湿化学工艺——蒸氨均相沉淀法, 制备了纳米 $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{WO}_4(\text{OH})_2$ 均相沉淀物, 然后煅烧、还原, 得到含 Cu 30% 的 W-Cu 复合粉。将该复合粉压坯在 H_2 气氛中于不同温度下烧结后, 对烧结体的微结构和物理、力学性能等进行了测试分析。实验结果表明: 蒸氨均相沉淀法制备的 W-Cu 复合粉体具有纳米粒度和均匀的化学组成, 其烧结活性高, 在较低温度下烧结即可达很高的致密化程度。由上述 W-Cu 粉体所制备的烧结体具有良好的物理、力学性能。

关键词: 均相沉淀; W-Cu 复合粉; 纳米颗粒; 烧结行为

中图分类号: TJ 410.3; TG 146.4

文献标识码: A

Preparation of W-Cu nanopowder by homogeneous precipitation process and its sintering behavior

CHENG Ji-gui, LEI Chun-peng, JIANG Yang, WU Yu-cheng, XIA Yong-hong
(School of Materials Science and Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A novel process, namely homogeneous precipitation by evaporating ammonia, was employed to prepare W-Cu powder. $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{WO}_4(\text{OH})_2$ precipitates were first obtained by adding aqua ammonia into a liquor solution containing sodium tungstate and copper chloride, then the solution was heated to remove ammonia. The precipitate was then washed, dried and dehydrated, followed by reducing in H_2 , to convert into W-Cu powder. Properties of both the final W-Cu powder and its sintered parts were characterized. The W-Cu powder produced by the homogeneous precipitation process has a nearly spherical shape, with particle size ranging from 50 nm to 200 nm and a uniform distribution of W and Cu ingredients. Relative density of more than 94% and 98% was obtained for W-Cu parts sintered at 1 050 °C and 1 150 °C, respectively. Homogeneous microstructure, good physical and mechanical properties were also achieved for the sintered W-Cu parts.

Key words: homogeneous precipitation; W-Cu powder; nanoparticle; sintering behavior

粉末冶金 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^[1~4]。在这些应用中, 常要求 W-Cu 材料具有较高的致密化程度以提高其性能水平。然而, 由于 W、Cu 互不

相溶, 两者的密度相差也较大, 若采用元素粉末机械混合, 然后成形烧结以制备 W-Cu 材料, 则较难获得均匀化的微观结构, 达到较高的烧结致密化程度。虽然一些研究表明, 添加 Ni、Co、Fe、Pd 等元素, 通过活化烧结能较大地改善 W-Cu 系的烧结性能, 但这些元素的加入会对材料的导电、导热性能

① 基金项目: 合肥工业大学中青年科技创新群体基金资助项目(103-037016)

收稿日期: 2004-05-25; 修订日期: 2004-10-18

作者简介: 程继贵(1963-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 程继贵, 教授; 电话: 0551-2901362; E-mail: jgcheng63@sina.com

等带来不利的影响^[5, 6]。另外, 采用机械合金化制备的 W-Cu 粉末也具有较好的烧结性能, 但长时间的高能球磨在能耗等方面也存在不足^[7, 8]。

对于以颗粒重排为烧结致密化主导机制的 W-Cu 体系来说, 原料粉体的细化、成分的均匀化可以改善其烧结性能^[9]。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^[10, 11]。然而, 迄今为止, 通过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, 而采用化学合成法, 如金属氧化物粉末共还原法、化学蒸发凝聚法、机械热化学法等却较易制得超细 W-Cu 乃至纳米级的 W-Cu 复合粉^[12-15]。本文作者采用一种新的湿法工艺——蒸氨均相沉淀法, 得到 $\text{Cu}_2\text{WO}_4(\text{OH})_2/\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱物, 经煅烧、还原后, 最终获得含铜量为 30% 的超细 W-Cu 复合粉。通过对该粉体及其在不同条件下烧结所获烧结体的结构和性能的分析, 探索了制备高致密度、高性能 W-Cu 复合材料的新途径。

1 实验

1.1 W-Cu 复合粉体的制备

图 1 所示是采用蒸氨均相沉淀法制备 W-Cu 复合粉的工艺流程图。在含一定量的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中加入稀氨水溶液(以生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 计量, 过量 1 倍), 混合均匀。随后向其中加入化学计量的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 形成稳定的络合物溶液。该溶液置于恒温水浴中, 于 80~100 °C 的温度下加热, 随着氨的蒸发, 溶液的 pH 值降低, 溶液中均匀析出沉淀物, 至 pH 值为中性时, 沉淀物析出完全。该沉淀物经过滤、洗涤后, 在 120 °C 下干

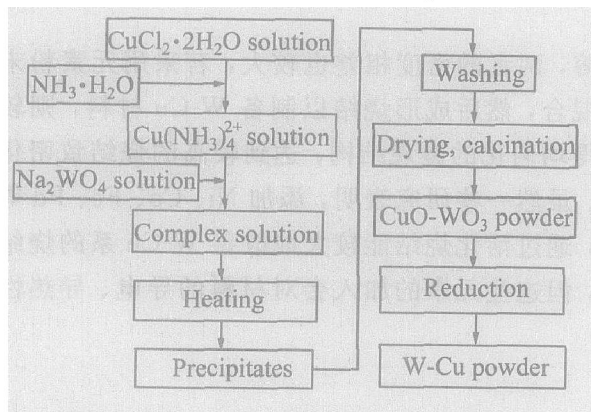


图 1 纳米 W-Cu 粉体制备工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for preparation of W-Cu nanopowder

燥至质量恒定, 得到浅黄绿色的均相沉淀物粉体。

上述均匀沉淀物粉体在马弗炉中于 750~800 °C 的温度下煅烧分解, 得到均匀混合的 $\text{WO}_3\text{-CuO}$ 复合粉体, 随后在 H_2 气氛中于适当温度下还原, 最终获得了含 Cu 量为 30% 的 W-Cu 复合粉体。

1.2 蒸氨均匀沉淀物和 W-Cu 复合粉体的表征

在 D/max-r β 型 X 射线衍射仪上对蒸氨获得的均匀沉淀物、其煅烧后产物, 以及最终制备的 W-Cu 复合粉体的相组成进行了测试($\text{Cu K}\alpha$ 源, 管压、管流分别为 40 kV、80 mA); 在 JEM-100SX 型透射电子显微镜上对粉体的粒度进行了观测。

1.3 W-Cu 烧结体的制备和性能测试

将蒸氨均相沉淀法制备的 W-Cu 复合粉体在钢模中, 以 100 MPa 的单位压力压制成形。所得压坯在管式电阻炉中, 在 H_2 保护下, 分别于 1050、1150 °C 的温度下烧结 90 min, 得到了 W-Cu 复合材料烧结体。用 X-650 型扫描电子显微镜对烧结体的微观结构进行了观测; 采用阿基米德方法(H_2O 介质)测算了烧结体的密度和相对密度; 此外, 按烧结材料有关性能测试标准对 W-Cu 烧结体的物理和力学性能进行了测定。

2 结果与讨论

2.1 蒸氨均相沉淀物的结构和组成分析

图 2 所示为蒸氨所得均匀沉淀物的 X 射线衍射谱。在蒸氨初期, 溶液的 pH 较高, 此时溶液中析出的为非晶态的沉淀产物(图中曲线(a)), 而蒸

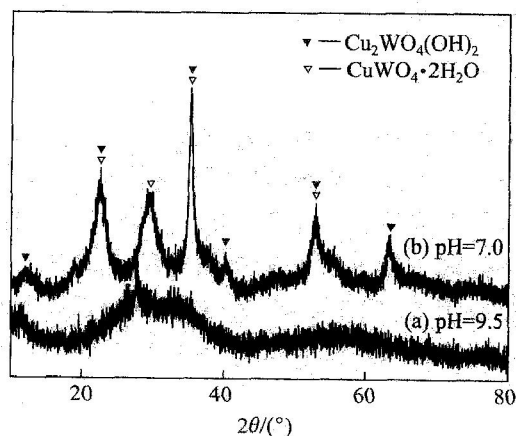


图 2 蒸氨均匀共沉淀物粉的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns for coprecipitates by evaporating ammonia from complex solution

氨后期($\text{pH} = 7.0$)的沉淀物具有明显的晶体衍射峰特征(图中曲线(b)), 为 $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{WO}_4(\text{OH})_2$ 的混合物。图 3 所示是均匀沉淀物粉体的透射电镜照片。从中可以看出, 蒸氨所得的沉淀物粉体为颗粒状和针状结晶的混合物, 具有良好的分散性, 其粒度分布较均匀, 粒径范围在 $20 \sim 100 \text{ nm}$, 为纳米粉体。

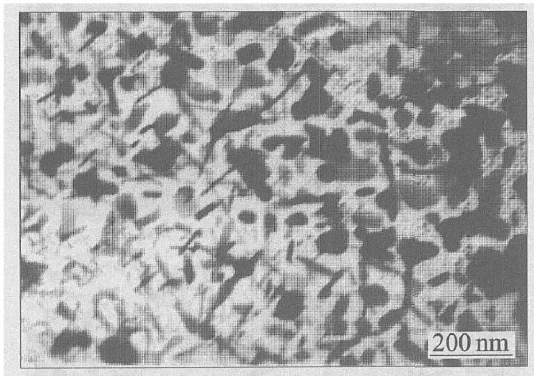


图 3 蒸氨均匀共沉淀物粉的透射电镜照片

Fig. 3 TEM microstructure of coprecipitates by evaporating ammonia from complex solution

2.2 W-Cu 复合粉体的结构组成和性能

图 4 所示为蒸氨沉淀物 $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{WO}_4(\text{OH})_2$ 在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧后, 所得产物的 X 射线衍射谱。可见煅烧沉淀物得到了由 WO_3 和 CuO 组成的复合氧化物。该复合氧化物在 H_2 气氛中, 于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下还原 2 h 后, 最终得到了由 W、Cu 两相组成的 W-Cu 复合粉体。其 X 射线衍射分析结果如图 5 所示。图 6 所示则是 W-Cu 复合粉末的透射电镜照片。可以看出, 蒸氨法制得的 W-Cu 复合

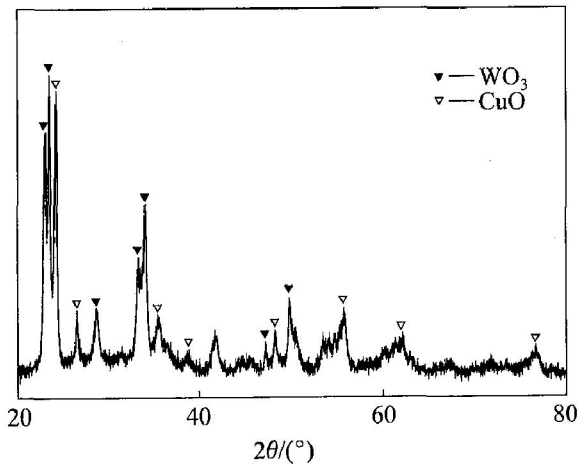


图 4 煅烧 $\text{Cu}_2\text{WO}_4(\text{OH})_2/\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均相沉淀物所得粉体的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD pattern for powders produced by calcining $\text{Cu}_2\text{WO}_4(\text{OH})_2/\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitates

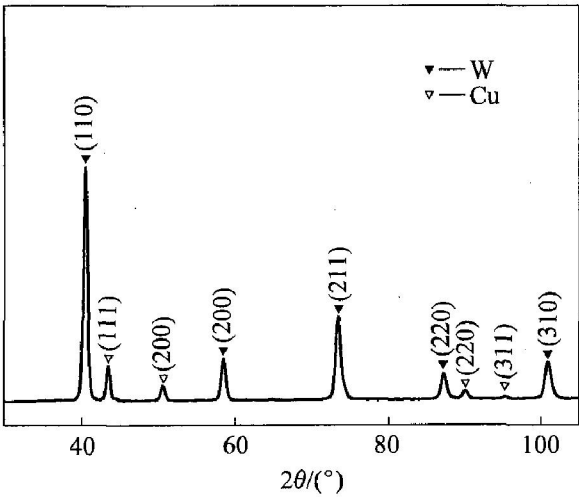


图 5 W-Cu 复合粉体的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD pattern for W-Cu powders

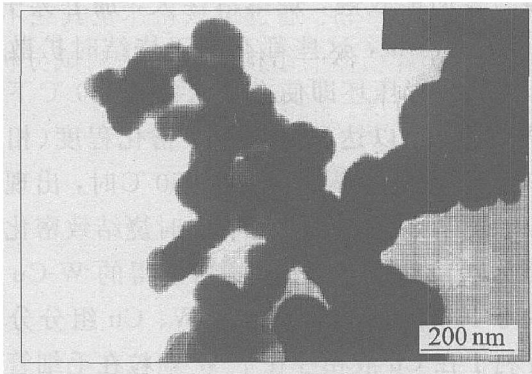


图 6 W-Cu 复合粉的透射电镜照片

Fig. 6 TEM image of W-Cu powders

粉末的颗粒为近球状, 粒度在 $50 \sim 100 \text{ nm}$, 为超细纳米颗粒。

2.3 超细 W-Cu 复合粉末的烧结性能

表 1 列出了蒸氨均相沉淀法制备的 W-Cu 复合粉体压坯(成形压力为 100 MPa)在 H_2 气氛中, 分别于 1050 、 1150 和 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 90 min 后, 所得 W-Cu 烧结体的密度和相对密度的测算结果。表 1 表明, W-Cu 粉末压坯的烧结致密化与烧结温度密切相关。当烧结温度由 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 烧结体的密度明显增加。而烧结温度由 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 升高至 $1250\text{ }^\circ\text{C}$, 烧结体的密度并不增加, 反而有所降低。但是, 表 1 的结果显示, 蒸氨均相沉淀法制得的 W-Cu 复合粉体压坯在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 下常规烧结即可得到 94% 以上的相对密度, 而在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结后, 其烧结体的相对密度更是高达 98% 以上, 即达到了很高的致密化程度, 表明蒸氨均相沉淀法制得的 W-Cu 复合粉体具有良好的烧结活性。

表 1 W-Cu 粉末压坯在不同温度下
烧结 90 min 后的密度和相对密度

Table 1 Density and relative density of W-Cu materials sintered at different temperatures for 90 min

Sintering temperature/ ℃	Density/ (g · cm ⁻³)	Relative density* / %
1 050	13.48	94.03
1 150	14.06	98.06
1 250	14.01	97.72

* —Relative to theoretical density

W-Cu 系在 1 050 ℃温度下的烧结仍属固相烧结, 压坯的烧结致密化主要通过各种固相扩散来实现。此时, 原料粉末的粒度、原料中各组分混合的均匀程度等对烧结致密化有着十分重要的影响。蒸氨均相沉淀法制得的 W-Cu 复合粉末由于具有纳米级粒度、表面能较高、烧结活性大, 加上其中 W、Cu 组分均匀分布, 这些都有利于烧结时扩散的进行, 因而其成形压坯即使在较低的 1 050 ℃下进行固相烧结, 也可以达到较高的致密化程度(相对密度达 94%)。当烧结温度升至 1 150 ℃时, 出现了液相烧结。因 W、Cu 互不相溶, 此时烧结致密化的主要机制为颗粒重排, 而蒸氨法所制得的 W-Cu 复合粉末由于具有纳米级粒度, 且 W、Cu 组分分布均匀, 有利于在 Cu 液相存在下 W 颗粒在毛细管力作用下, 或通过自身扩散而趋向更紧密的重排, 因此烧结体达到了很高的烧结致密化程度(相对密度大于 98%)。当烧结温度由 1 150 升高至 1 250 ℃时, 烧结体的密度反而有所降低, 可能是由于烧结温度进一步升高后, W、Cu 两相互溶度的改变, 导致晶格参数改变所致。

图 7 所示是 W-Cu 复合粉压坯分别于 1 050 ℃和 1 150 ℃烧结后所得烧结体显微结构的扫描电镜照片。图中白色和黑色区域分别为 W 和 Cu 相的分布。可见, 两种烧结体的晶粒都较为细小, 且 W、Cu 相的分布较为均匀。但比较图 7(a) 和(b) 可以看出, 液相烧结所得烧结体的晶粒更为细化(小于 1 μm), W、Cu 两相呈更为均匀弥散的分布, 而颗粒外形趋于球化。

2.4 W-Cu 复合材料的物理、力学性能

表 2 列出了在 3 种温度下烧结蒸氨均相沉淀 W-Cu 复合粉末压坯所得 W-Cu 复合材料的电导率的测算结果。可以看出, 液相烧结比固相烧结所得 W-Cu 材料具有更高的电导率。另外, 由于烧结材料的物理性能对密度具有依赖关系, 对照表 1 和表

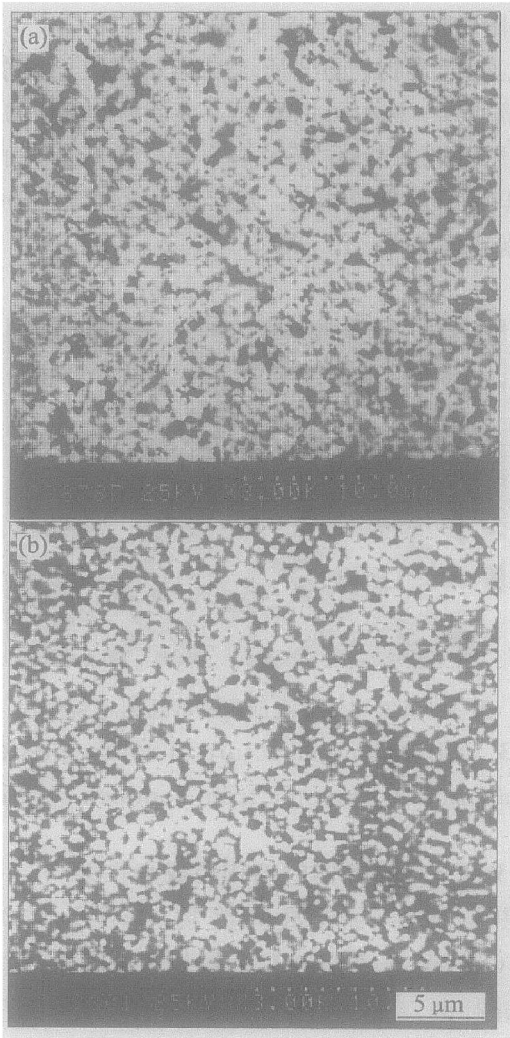


图 7 W-Cu 复合粉压坯烧结体的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM micrographs of W-Cu composites sintered under different conditions
(a) —1 050 ℃, 90 min; (b) —1 150 ℃, 90 min

2 不难看出, 1 150 ℃烧结的 W-Cu 材料因具有最高的密度, 因此其电导率也最高。

表 2 不同温度下烧结 90 min 后所得
W-Cu 材料的电阻率(ρ)和电导率(σ)

Table 2 Electrical conductivity of W-Cu materials sintered at different temperatures for 90 min

Sintering temperature/ ℃	ρ (μΩ · cm)	σ (IACS*) / %
1 050	4.25	40.66
1 150	3.98	43.13
1 250	4.02	42.46

* —International annealed copper stand

图 8 所示为蒸氨均相沉淀制备的 W-Cu 粉末压坯在不同温度下烧结所得烧结体的抗弯强度和维氏硬度的测定结果。由图可见, 1 150 ℃下烧结所得

W-Cu 材料具有最高的强度和硬度。这同样归因于在此烧结条件下所得烧结体具有最高的致密度所致。

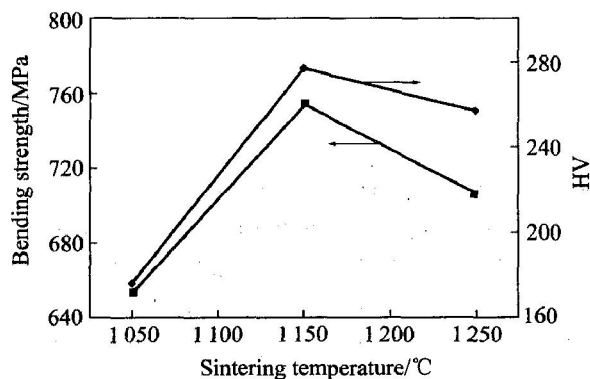


图 8 不同温度烧结 90 min 后所得 W-Cu 复合材料的抗弯强度和维氏硬度

Fig. 8 Bending strength and hardness for W-Cu composites sintered at different temperatures for 90 min

3 结论

1) 采用蒸氨均相沉淀法制备出纳米尺度的 $\text{CuWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Cu}_2\text{WO}_4(\text{OH})_2$ 均匀沉淀物粉末, 然后干燥、煅烧、还原, 成功地制得了含 Cu 量为 30% 的纳米 W-Cu 复合粉体。

2) 蒸氨均相沉淀法制备的纳米 W-Cu 复合粉具有良好的烧结性能, 其成形压坯在 1050 °C 下固相烧结可达到 94% 的相对密度, 于 1150 °C 下液相烧结, 相对密度达 98% 以上, 接近完全致密化。

3) 由于原料粉末良好的烧结活性和烧结体的高致密度, 以蒸氨均相沉淀法制备的 W-Cu 粉所制备的 W-Cu 复合材料具有良好的物理、力学性能。在 1150 °C 下烧结 90 min 所得 W-Cu 材料的电导率为 43.13% IACS; 抗弯强度和维氏硬度分别为 756 MPa 和 277 MPa。

REFERENCES

- [1] Johnson J L, German R M. Advance in powder metallurgy and particulate materials [J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1993, 4(1): 201 - 209.
- [2] David J W, Barabash V R, Makhankov A, et al. Assessment of tungsten for use in ITER plasma facing components [J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258 - 263: 308 - 312.
- [3] Wang W F. Effect of tungsten particle size and copper content on working behavior of W-Cu alloy electrodes during electrodischarge machining [J]. Powder Metallurgy, 1997, 40(4): 295 - 300.
- [4] 张全孝, 高云, 贾万明, 等. 机械合金化铜-钨药型罩材料的研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(3): 44 - 50.
- [5] ZHANG Quan-xiao, GAO Yun, JIA Wan-ming, et al. Study of mechanically alloyed Cu-W shaped charge liner materials [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2000, 23(3): 44 - 50.
- [6] Johnson J L, German R M. Theoretical modeling of densification during activated solid-state sintering [J]. Metal Mater Trans A, 1996, 27(1): 441 - 446.
- [7] Johnson J L, German R M. Chemically activated liquid phase sintering of tungsten copper [J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1994, 30(1): 91 - 102.
- [8] Fecht H J. Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition [J]. Nanostructured Materials, 1992, 1(2): 125 - 130.
- [9] DONG E, LIU G X. Mechanically driving solid solution in an immiscible W-Cu system [J]. Journal of Materials Science and Technology, 1994, 10(1): 143 - 147.
- [10] Ryu S S, Kim Y D, Moon I H. Dilatometric analysis on the sintering behavior of nanocrystalline W-Cu prepared by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 335(1-2): 233 - 240.
- [11] Lee J S, Kim T H. Densification and microstructure of the nanocomposite W-Cu powders [J]. Nanostructured Materials, 1995, 6(5-8): 691.
- [12] Kim B K, Choi C J. Fabrication of nanostructured powders by chemical processes [J]. Scripta Mater, 2001, 44: 2161 - 2164.
- [13] Gusmano G, Bianco A, Polini R, et al. Chemical synthesis and sintering behavior of highly dispersed W/Cu composite powders [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(4): 901 - 907.
- [14] Lee G G, Ha G H, Kim B K. Synthesis of high density ultra-fine W/Cu composite alloy by mechano-thermochemical process [J]. Powder Metallurgy, 2000, 43(1): 79 - 81.
- [15] Kim T H, Kim J H, Yu J S, et al. The mechanism of hydrogen reductions synthesis of nanocomposite W-Cu powders [J]. Nanostructured Materials, 1997, 9(1-8): 213 - 216.
- [16] Bose A. Powder injection molding of tungsten heavy alloys [J]. Powder Metallurgy, 1998, 9(5): 157 - 162.