

纳米晶 W-Cu 复合粉末烧结行为^①

曹顺华, 林信平, 李炯义

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 研究了机械合金化制备的纳米晶 W-xCu(x=15, 20, 25) 复合粉末的烧结行为。结果表明, 纳米晶 W-Cu 复合粉末烧结致密化强烈地依赖于烧结温度与烧结时间。当烧结温度从 1 150 ℃ 提高到 1 200 ℃ 时, 烧结 30 min 后的烧结体相对密度由 91% ~ 94% 增加到 97% ~ 98%; 当烧结温度超过 1 300 ℃ 时, 烧结体发生快速致密化, 5 min 内相对密度即可达到 98% 左右。研究还发现, W-Cu 合金中 W 晶粒尺寸也强烈地依赖于烧结温度, 即烧结温度愈高, W 晶粒长大愈显著。当压坯在 1 200 ~ 1 250 ℃ 烧结 30 min 后, 所得到的晶粒度约为 300 ~ 500 nm, 其中经 1 200 ℃ 烧结时的晶粒尺寸约为 300 ~ 350 nm。另外, Cu 含量增加有利于烧结致密化, 并降低 W 晶粒长大的趋势。

关键词: 纳米 W-Cu; 烧结致密化; 烧结

中图分类号: TF 123.7

文献标识码: A

Sintering behavior of nanograined W-Cu composite powder

CAO Shun-hua, LIN Xin-ping, LI Jiong-yi

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract Sintering behavior of nanograined W-xCu(x=15, 20, 25) composite powder produced by mechanical alloying was studied. The results show that sintering densification of nanograined powder is largely dependent on sintering temperature and time. Relative density rises from 91% ~ 94% to 97% ~ 98% when sintering temperature increases from 1 150 ℃ to 1 200 ℃. When the sintering temperature is higher than 1 300 ℃, faster densification can be performed within shorter time, e.g. relative density can reach about 98% within 5 min. Likewise, W grain size is also greatly dependent on sintering temperature, so that W grain gradually coarsens with the increasing sintering temperature. The grain size of 300 ~ 500 nm can be achieved after sintering at 1 200 ~ 1 250 ℃ for 30 min and the grain size is only about 300 ~ 350 nm at 1 200 ℃. In addition, the increasing Cu content is beneficial to further sintering densification and less grain growth.

Key words nanograined W-Cu; sintering densification; sinter

钨铜复合材料具有良好的耐电弧侵蚀性、抗熔焊性和高强度、高硬度等优点, 目前被广泛地用作电触头材料, 电阻焊、电火花加工和等离子电极材料, 军用发汗材料, 电子封装与热沉材料等^[1-3]。W、Cu 之间互不相溶而且润湿性较差, 因此, 在常规熔渗、液相烧结条件下其致密化过程进行比较困难, 难以达到高致密化和得到理想的组织结构^[4-5]。纳米晶 W-Cu 粉末储存了极高的比表面能

和晶格畸变能, 使后续烧结过程得以活化。其结果, 一方面致密化迅速进行^[6], 在 1 200 ℃ 的较低烧结温度下 (比传统工艺低 100 ~ 150 ℃), 可得到致密度为 98% 以上的 W-Cu 合金; 同时, 也为烧结过程中的 W 颗粒长大提供了巨大的驱动力^[7]。目前用于制备纳米晶 W-Cu 粉末的主要技术有: 机械合金化^[8-9], 溶胶-凝胶^[10], 热化学工艺^[11-12], 热机械法^[13-14]等。其中, 机械合金化尽管存在粉末脏

① 收稿日期: 2004-07-15; 修订日期: 2004-09-30

作者简介: 曹顺华 (1965-), 男, 教授, 硕士。

通讯作者: 曹顺华, 教授; 电话: 0731-8830724; 传真: 0731-8830724; E-mail: Shuaca@163.com

化问题,但由于其工艺简单、易于操作,适合批量生产,因而在纳米 W-Cu 材料制备中备受关注。研究表明:纳米晶 W-Cu 粉末在 1 000~1 083 ℃ 间烧结,其致密度可由 40% 增加到 95%,当温度高于 1 200 ℃ 时可获得高于 98% 的相对密度^[15];同时烧结过程中 W 晶粒也迅速长大,在 1 200 ℃ 烧结时, W 晶粒尺寸最小仅为 1 μm 左右^[15 16],其晶粒尺寸仍有望进一步降低。

本文作者利用机械合金化制备了纳米晶 W-Cu 复合粉末,研究了纳米晶粉末的烧结致密化行为和显微组织演化,为细晶粒的 W-Cu 合金的制备工艺的确定提供实验基础。

1 实验

本实验采用的原料粉末有 4.3 μm 的 W 粉和粒径小于 57 μm 的电解 Cu 粉。按 W-15Cu、W-20Cu 和 W-25Cu(质量分数,%,下同)3 种成分进行配料。将混合粉末在混料器中混合 2 h,接着在以硬质合金球作研磨体的高能搅拌球磨机(球磨罐、搅拌杆等组件均为硬质合金材质)中球磨数十小时。激光粒度分析仪测试表明,机械合金化后复合粉末颗粒大小约为 0.5 μm。图 1 所示为机械合金化 W-Cu 复合粉末的 X 射线衍射谱。利用小角度 X 射线衍射技术确定机械合金化 W-Cu 粉末中 W 的晶粒尺寸,即 Cauchy-Gauss 近似函数法,用 Scherrer 公式计算出 W 晶粒尺寸约为 10 nm, Cu 晶粒尺寸约为 20 nm。

为了便于成形,在复合粉末中添加 1.5% PEG 作成形剂。W-Cu 复合粉末在内径为 10mm 的模具内压制,压坯质量为 (8±0.2) g。压坯在 Mo 丝炉中烧结,采用 H₂ 保护。烧结温度为 1 150、1 200、1 250、1 300、1 325、1 350 和 1 375 ℃;在各个温度

点下的烧结时间为 5、10、15、20 和 30 min。烧结密度在精度为 10⁻⁴ g 的 AEL-200 电子分析天平上用排水法测定。为了防止孔隙对测量结果的影响,采用石蜡封孔。烧结密度是对 3 个样品测量后取平均值得到的。

在布氏硬度测试机进行硬度检测,最终硬度由 3 个硬度值取平均得到。

烧结样品经抛光后,用质量比为 1:1 的 10% 铁氰化钾和 10% 氢氧化钠的混合溶液腐蚀 2 min。在 Leica-Quant 显微镜上观察显微组织和观测钨晶粒尺寸。

2 结果与讨论

2.1 烧结致密化行为

2.1.1 烧结温度、时间对烧结致密化的影响

图 2 所示为 W-Cu 复合粉末烧结密度随烧结温度、时间的变化关系。比较图 2(a)、(b) 和 (c) 可以看出,3 种粉末烧结致密化曲线呈现相似的变化规律。随着烧结温度的升高、烧结时间的延长,材料密度不断增加。当烧结温度为 1 150~1 250 ℃ 时,随着烧结时间从 5 min 延长到 30 min,致密度提高明显,对于 1 200 ℃ 和 1 250 ℃ 时的曲线,3 种粉末烧结体相对密度均达到了 97%~98%;而当在 1 150 ℃ 烧结 30 min 时,材料没有达到理想的密度。可见,1 200~1 250 ℃ 和 30 min 是机械合金化纳米晶 W-Cu 复合粉末烧结的较理想的烧结选择工艺,这有利于达到烧结致密度和晶粒长大控制的有效统一。当烧结温度提高到 1 300~1 375 ℃ 时,比较 1 150、1 200 和 1 250 ℃ 时的曲线,致密度随烧结时间的变化趋于平缓,随着时间的增加,相对密度提高不明显。在 1 300~1 375 ℃ 的温度范围内烧结 30 min 时,3 种复合材料烧结体的相对密度均达到理论密度的 98%~99%。这些结果表明,烧结温度对纳米晶 W-Cu 复合粉末的烧结致密化具有强烈的影响。温度对 W-Cu 复合粉末烧结致密化行为的影响可以从两个方面来理解。首先,温度的升高改善铜液对固相 W 的润湿性,有利于铜液充分铺展在 W 晶粒表面上,从而有效地以液/固界面取代固/气界面,消除 W 晶粒间的直接接触机会,降低颗粒重排过程的阻力,使颗粒重排得以充分进行,提高致密化速度。据文献[17]报道,随着温度逐渐提高到 1 350 ℃ 左右,润湿角可减小到 0°。同时,温度升高可以降低铜液的粘度,有利于提高铜液在毛细管力作用下的流动速度,加快致密化速度。

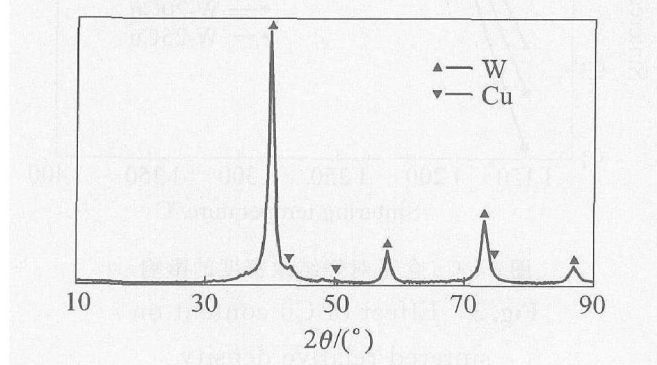


图 1 机械合金化 W-Cu 粉末的 XRD 谱

Fig 1 XRD pattern of W-Cu powder produced by mechanical alloying

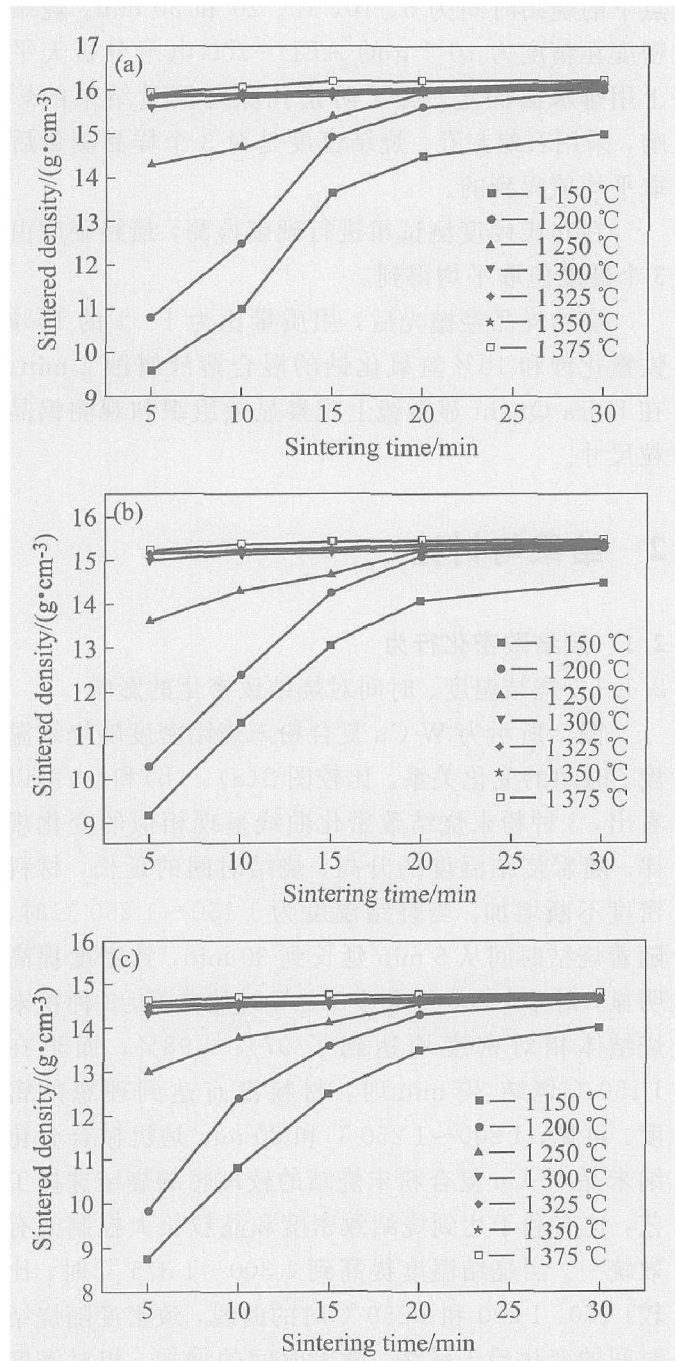


图 2 W-Cu合金的烧结密度与
烧结工艺之间的关系

Fig 2 Relationships between sintered
density and sintering process of
different W-Cu alloys

(a) —W-15Cu (b) —W-20Cu (c) —W-25Cu

从图 2中还可以发现,当烧结温度达到 1 300 °C以后,烧结体经过 5 m in就实现了快速致密化。关于这一现象可根据液相烧结的驱动力即毛细管压力来解释。毛细管压力为^[18]

$$\Delta p = \frac{\gamma_{LV} \cos \theta}{d}$$

式中 γ_{LV} 为液-汽界面能; θ 为接触角; d 为固相晶粒间液膜厚度。当铜含量固定时,经机械合金化处

理的 W-Cu复合粉末中的 W 晶粒愈细小, d 值就愈小。 d 值的降低意味着铜液在固相 W 晶粒间形成的月牙弯曲面的半径减小,作用在 W 晶粒上的毛细管力增大。由于复合粉末中 Cu晶粒尺寸为 20 nm 左右,在制备传统 W-Cu合金中,经成形后并考虑到液相的迅速铺展,假定 W 颗粒间的液膜厚度为 1 μ m 则前者在液相烧结过程中的毛细管力为后者的 50倍。因而,实验中纳米晶 W-Cu复合粉末经 5 m in 就可以实现足够的烧结致密化。

2 1 2 Cu含量对烧结致密化的影响

图 3所示为 3种不同 Cu含量的粉末压坯经烧结 30 m in后得到的相对密度随烧结温度的变化曲线。从图中可以看出,在相同的烧结温度下, W-25Cu的相对密度最高, W-20Cu次之, W-15Cu最低。这一现象说明 Cu含量增加有利于提高粉末的烧结致密化速度。这是由于 Cu含量越高,在烧结过程中形成的液相越多,减小固相 W 晶粒之间的接触程度,从而降低颗粒重排阻力,便于获得较高的相对密度。从图中还可发现,在 1 150 °C烧结 30 m in后,材料没有达到理想的相对密度,仅为 91% ~ 94%; 在 1 200~ 1 250 °C烧结 30 m in后,材料相对密度达到了 97% ~ 98%, 因此,在该温度区间内烧结有利于达到高致密度和细晶粒度的有效结合; 烧结温度增加到 1300~ 1 375 °C时,相对密度虽可以提高到 98% ~ 99%, 但该温度区存在 W 晶粒长大现象。

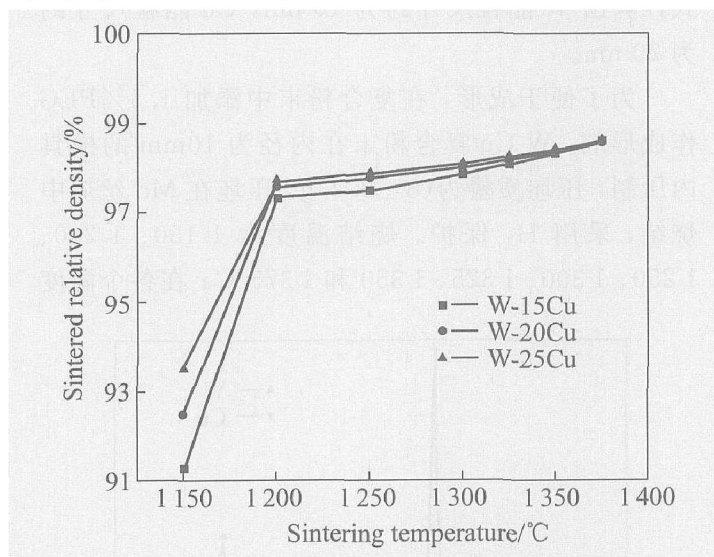


图 3 Cu含量对烧结致密度的影响

Fig 3 Effect of Cu content on
sintered relative density

2 2 烧结显微组织演变

图 4所示为 3种粉末在不同烧结温度烧结 30

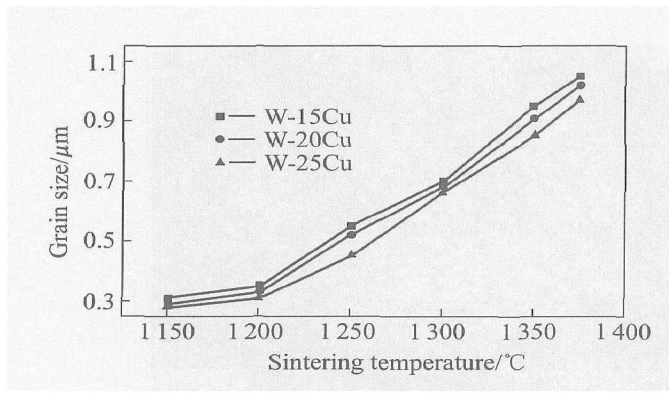


图 4 晶粒度与烧结温度的关系

Fig 4 Relationships between W grain size and sintering temperature

m in后所得到的晶粒尺寸随烧结时间变化的关系曲线。图 5~ 7所示分别为不同 Cu含量纳米晶 W -Cu

粉末在不同温度烧结 30 m in所得到的显微组织。

从图 5~ 7中可以看到, 随着烧结温度的升高, W 晶粒逐渐长大。从图 4可知, 1 150 °C烧结 30 m in后 W -Cu复合材料的晶粒大小约为 300 nm 左右; 当烧结温度为 1 200~ 1 250 °C时, 晶粒长大到 300~ 500 nm, 而在 1 200 °C时晶粒度为 300~ 350 nm 左右, 这明显低于国内外的研究水平 (纳米晶 W -Cu复合粉末在 1 200 °C烧结时, W 晶粒尺寸最小仅为 1 μm 左右^[15 16]); 当烧结温度升高到 1 300~ 1 375 °C时, 晶粒尺寸约为 700~ 1 000 nm。可见, 在研究的范围内, 随着温度的升高, W 晶粒没有出现剧烈的尺寸长大现象。在烧结过程中的 W 晶粒长大主要表现为聚晶长大。由于 Cu对 W 的润湿性不甚理想, 这为烧结过程中的 W 颗粒聚集提供了条件。由于纳米晶W的高活性, 相互接触的纳米

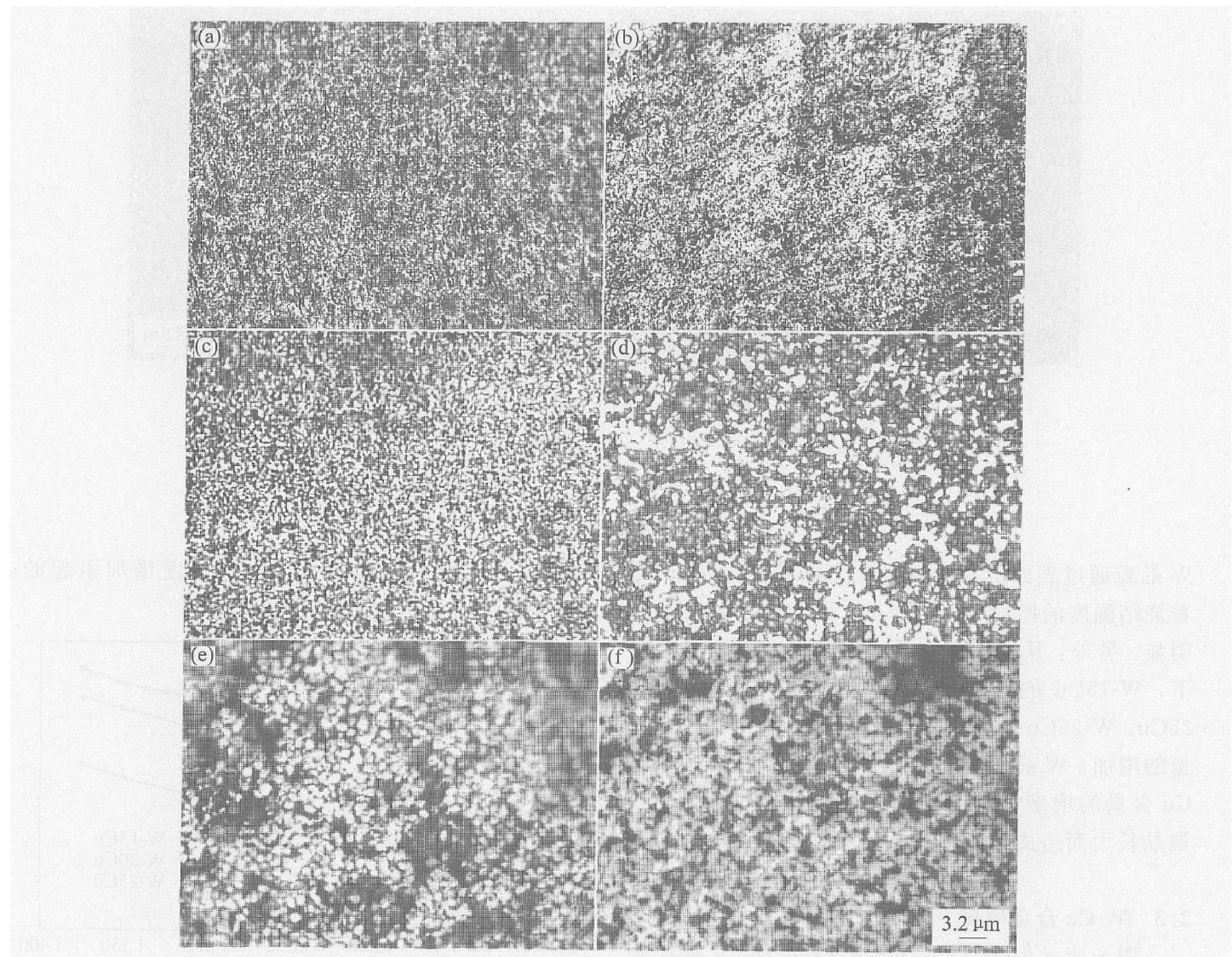


图 5 纳米晶 W -20Cu粉末经过不同温度烧结后的显微组织

Fig 5 Microstructures of nanograin W -20Cu powder sintered at different temperatures

(a) — 1 150 °C; (b) — 1 200 °C; (c) — 1 250 °C; (d) — 1 300 °C; (e) — 1 350 °C; (f) — 1 375 °C

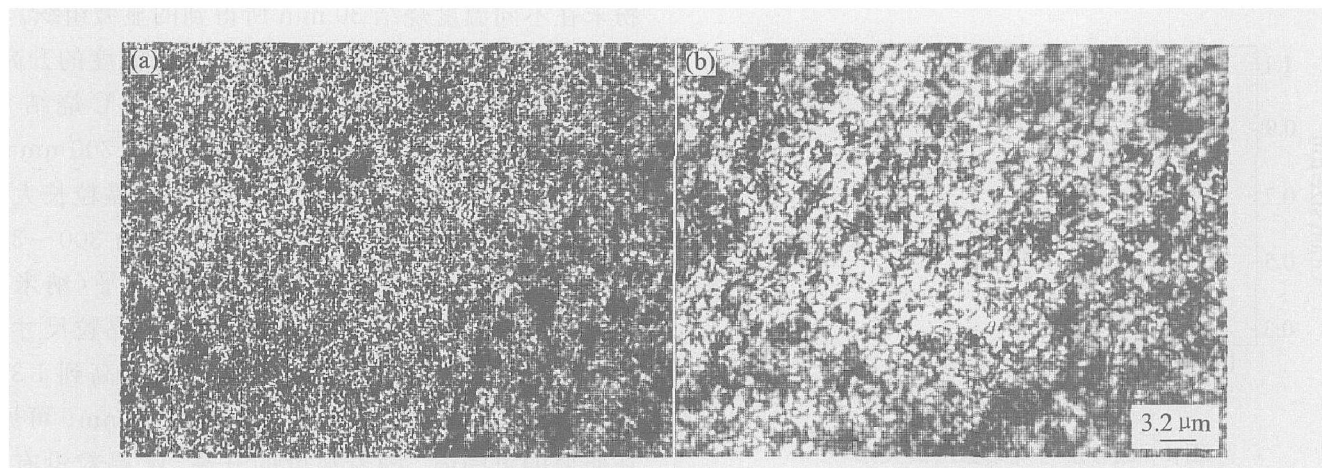


图 6 纳米晶 W-15Cu 粉末经 1 200 和 1 250 °C 烧结后的显微组织

Fig 6 Microstructures of nanogained W-15Cu powder sintered
at 1 200 °C and 1 250 °C
(a) — 1 200 °C; (b) — 1 250 °C

图 7 纳米晶 W-25Cu 粉末经 1 200 和 1 250 °C 烧结后的显微组织

Fig 7 Microstructures of nanogained W-15Cu powder
sintered at 1 200 °C and 1 250 °C
(1) — 1 200 °C; (b) — 1 250 °C

W 晶粒通过表面扩散逐渐聚集长大并发生球化。随着烧结温度的增加、时间延长，聚晶长大效果越加明显。另外，从图 4 还可看出，在相同的烧结温度下，W-15Cu 的晶粒尺寸均高于 W-20Cu 和 W-25Cu，W-25Cu 的烧结晶粒度最小，即随着 Cu 含量的增加，W 晶粒尺寸变小。这主要是因为，随着 Cu 含量的增多，W 颗粒之间接触的几率减小，由聚晶长大而造成的晶粒粗化程度降低。

HB264 和 HB237，这是由于材料密度增加引起的；

2.3 W-Cu 合金硬度

图 8 所示为烧结 30 min 所得的 W-Cu 材料硬度随烧结温度的变化曲线。随着烧结温度的升高，硬度不断增加，当烧结温度从 1 150 °C 升高到 1 200 °C 时，硬度随烧结温度的提高变化明显，W-15Cu、W-20Cu 和 W-25Cu 烧结坯硬度分别达到 HB302、

图 8 硬度与烧结温度的关系

Fig 8 Relationships between hardness
and sintering temperature

