

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1224-05

机械合金化制备的纳米晶 W-Cu 电触头材料^①

陈文革, 丁秉钧, 张 晖

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

[摘 要] 采用真空高温热压熔渗烧结工艺制备出密度为 99.5% 的纳米晶 W-Cu 电触头材料。其组织结构和晶粒大小采用 SEM, TEM 和 XRD 观察。同时就纳米晶 W-Cu 电触头材料的硬度、电导率、耐电压强度和抗电弧烧蚀性与传统粉末冶金工艺制备的进行了对比分析。结果表明, 纳米晶 W-Cu 电触头材料的硬度、抗电弧烧蚀性及耐电压稳定性远优于传统熔渗法的 W-Cu 合金, 而电导率两者相差不大。

[关键词] 机械合金化; 纳米晶材料; W-Cu 电触头; 热压烧结

[中图分类号] TG 146.4

[文献标识码] A

W-Cu 复合材料是由 W 和 Cu 所组成的两相均匀分布的既不固溶又不形成化合物的一类复合材料, 兼有 W 的高熔点、高密度、抗电蚀性、抗熔焊性、高的高温强度和 Cu 的高电导、热导率、塑性及易加工性, 而且 Cu 在电弧高温下蒸发时可吸收大量的电弧能量, 降低电弧温度, 改善使用条件和降低电蚀作用, 因此被广泛地用作高压电器的电触头材料。该材料一般采用传统的粉末冶金熔渗烧结工艺制备。但是由于 W 和 Cu 彼此之间互不溶解, 很难获得完全致密的 W-Cu 合金^[1~4]。

机械合金化(MA)就是在磨球的反复冲击和摩擦作用下, 粉末颗粒首先发生变形与焊合, 形成不同粉末相互交叠的层片状复合粉(称为冷焊)。在继续研磨的过程中, 复合粉末发生断裂。这种冷焊与断裂交替进行, 致使复合颗粒尺寸越来越小, 同时, 不同元素之间还发生相互扩散^[5~7], 所以 W 和 Cu 混合粉在高速球磨的作用下, 可获得细小的纳米晶和均匀分布的 W-Cu 合金粉。

当前, 纳米晶 W-Cu 合金的研究主要集中在军工和微电子器件上^[3], 而在电触头材料方面尚无相关报道。本研究将传统熔渗的 W-Cu 电触头材料与高速球磨真空热压制备的纳米晶块体 W-Cu 电触头材料就力学性能、耐压强度、抗电弧烧蚀性作了对比分析, 并初步探讨了影响纳米晶 W-Cu 电触头材料力学性能和电性能的因素。

1 实验

实验所用 W 粉和 Cu 粉粒度分别为 6~8 μm 和 50.4 μm , 化学成分见表 1 所示。将配好的 W-20% Cu 混合粉 150 g 装入不锈钢球磨罐中(磨球为不锈钢, 球料比为 50:1), 在德国产 Simoloyer 高能球磨机中(转速为 1 000 r/min)运行 6~24 h。球磨过程中通入氩气, 以防止粉末的氧化, 高能球磨 W-Cu 合金粉的热压烧结在 TDR-40A 型单晶炉内进行, 实验装置如图 1 所示。烧结温度 1000~1 200 $^{\circ}\text{C}$, 保温 1 h, 最大压力值 50 MPa, 真空度 10^{-1} Pa。为了避免 Cu 的挥发, 采用了 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度。

表 1 W 粉和 Cu 粉的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Compositions of W and Cu powders (mass fraction, %)

Powder	W	Cu	Fe
W powder	Bal.	0.005	0.002
Cu powder	—	Bal.	0.008
Powder	Cr	Ni	Mn
W powder	< 0.002	—	< 0.005
Cu powder	—	< 0.1	< 0.05

机械合金化 W-Cu 粉末及烧结制品的组织形貌和成分变化采用 1000B 型扫描电镜(SEM)观察, 粒度大小采用日本理学 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪(XRD)和 Hall-Williamson 公式计算得出。晶体结构测定利用 JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM)。在 HB-3000 型布氏硬度计上测量硬度。在 7501 型涡

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50071043)

[收稿日期] 2002-01-17; [修订日期] 2002-04-17

[作者简介] 陈文革(1969-), 男, 讲师, 博士。

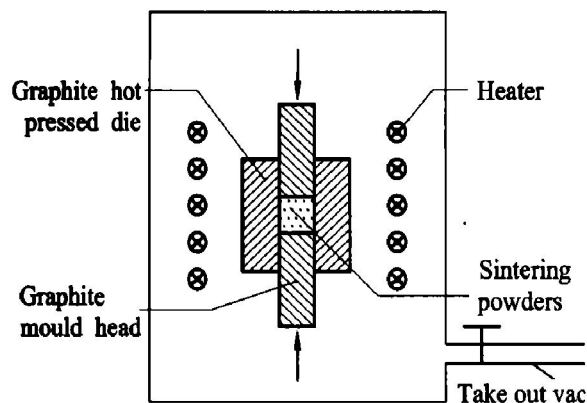


图 1 热压烧结实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of hot-press sintering experimental set-up

流电导仪上, 根据惠斯通电桥原理测量电导率。利用排水法测样品密度。在自制设备上测量耐压强度和抗电弧烧蚀性能。

2 结果与分析

2.1 机械合金化 W-Cu 粉末的变化

图 2 所示是 W-20% Cu 合金粉末在球磨 24 h 后的扫描电镜照片。可以看出, 元素 W 和 Cu 比球磨前的粒度和分布更加细小和均匀。但也有极少数颗粒尺寸达微米级, 这是由于磨球的撞击及摩擦的反复作用下粉末变形焊合而成的。经能谱分析, 发现有杂质存在, 特别是元素 Fe 达到了解 1% ~ 3% 左右。但研究证明^[8] 元素 Fe 有促进 W-Cu 合金的烧结性能。

图 3 所示是 W-20% Cu 合金粉末在球磨 24 h 后的透射电镜照片和选区衍射图。可以看出, 经高能球磨后, W-Cu 合金粉末已达到 20~ 30 nm, 而且元素 W 和 Cu 还保持各自的晶体状态。

图 4 所示是 W-20% Cu 合金粉末在球磨不同时间的 X 射线衍射图。可见随球磨时间的延长, W 和 Cu 的衍射峰变宽, 表明 W-Cu 混合粉内部结构发生了显著变化, 即 MA 过程中, 粉末的反复形变, 局域应变的增加, 引起缺陷密度的增加, 当局域切变带中缺陷密度达到等临界值时, 晶粒破碎。这一过程不断重复, 晶粒不断细化直至达到纳米级^[9~ 12]。再者, Cu 峰消失, W 峰变成小角度边界, 表明 W 和 Cu 粉末的合金化仍是固态转变。

图 5 所示是用 Hall-Williamson 方法计算出的经不同时间球磨后 W-Cu 合金粉末的粒度大小及内应变^[13, 14]。可见, 粒度开始下降很快, 到一定尺寸

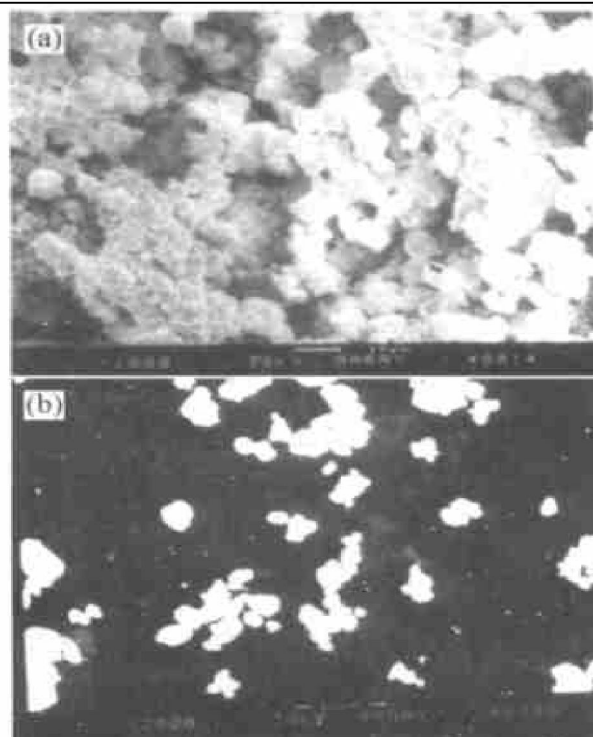


图 2 高能球磨前后 W-20% Cu 合金粉末的颗粒形貌

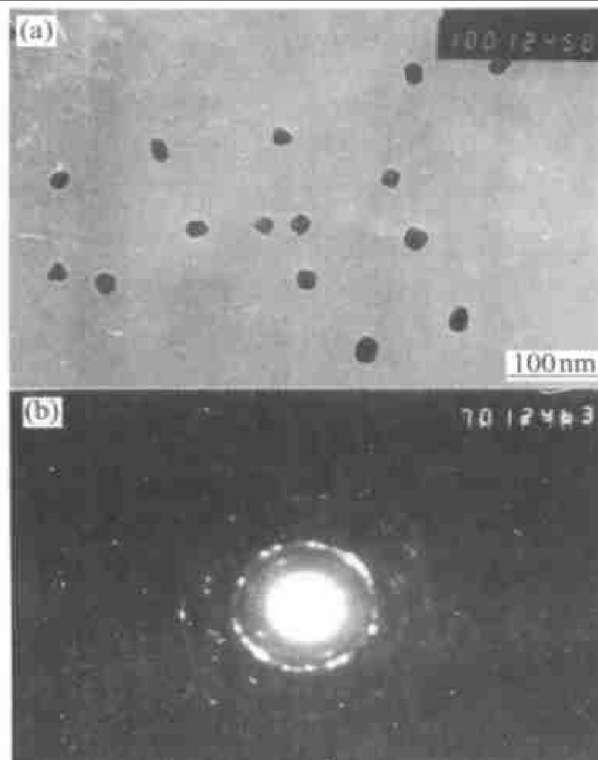
Fig. 2 SEM morphologies of W-20% Cu powders prepared by milling for 24 h
(a) —Conventional mixed; (b) —High energy ball milled

图 3 W-20% Cu 合金粉末球磨 24 h 后的 TEM 和 SAD

Fig. 3 TEM morphology of MA W-20% Cu powders after cyclic operation for 24 h
(a) —Bright-field image; (b) —SAD pattern

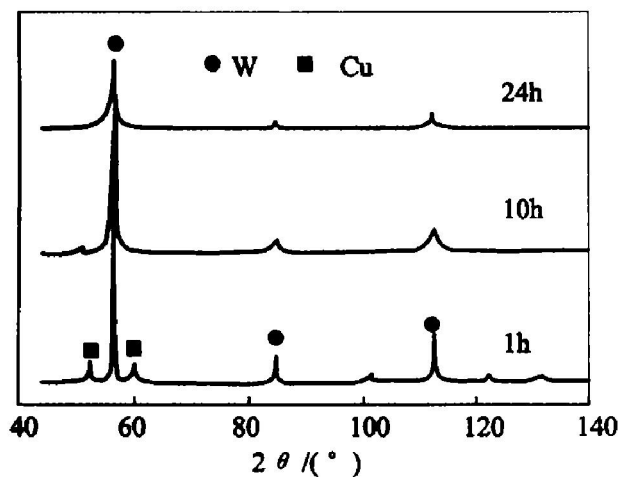


图 4 W-20% Cu 合金粉末球磨不同时间的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of MA W-20% Cu powders with different milling time

后下降变缓。这是由于在 MA 过程中，焊合作用与碎化作用趋于平衡，颗粒尺寸也趋于稳定，细化速率减慢。而内应变开始增加较快是球磨初期粉末颗粒过大的变形，随后的减小则是在长时间的球磨过程中动力学恢复的缘故。

2.2 机械合金化 W-Cu 合金的烧结行为

在 1 200 °C 真空热压烧结 1 h 后，测得纳米晶(用 Hall-Williamson 方法计算烧结后的晶粒尺寸为 80 nm 左右) W-20% Cu 电触头材料的密度为 15.59 g/cm³，达到理论密度的 99.5%。而传统混合熔渗烧结 W-20% Cu 合金的密度为 15.15 g/cm³。分析认为，机械合金化 W-Cu 粉末烧结密度大大提高的原因，一是 MA 过程中产生的内应变在烧结时的热效应，再加上热压使烧结致密化机械中的流动机制和扩散机制更加明显；二是超细的粉末和高度的均匀化增大了烧结的内在驱动力和致密化，并且使液相 Cu 均匀分布在细 W 颗粒周围，避免大孔洞的出现。图 6 所示的显微组织结构证实了这一点；三是在 MA 过程中，杂质元素 Fe 和 Ni 的存在起到了活化烧结的作用^[8]，虽然其它杂质元素有抑制烧结，但 Fe 的活化作用更大一些。

2.3 机械合金化热压烧结 W-Cu 电触头材料的性能

表 2 列出了机械合金化热压烧结与传统粉末冶金(CPM) W-Cu 电触头材料的硬度和电导率。可见，纳米晶 W-Cu 合金的硬度和电导率虽然较传统 W-Cu 合金的有所提高，但相对于理论值而言还是较低的。说明在 MA 过程中，杂质的影响较大；另外，晶粒细化以后，晶界增多虽然对提高强度有

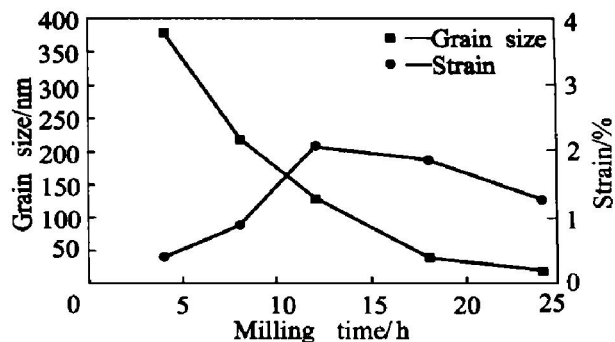


图 5 W-20% Cu 合金粉末球磨不同时间颗粒大小和内应变的变化

Fig. 5 Changes of grain size and strain of MA W-20% Cu powders with different milling time

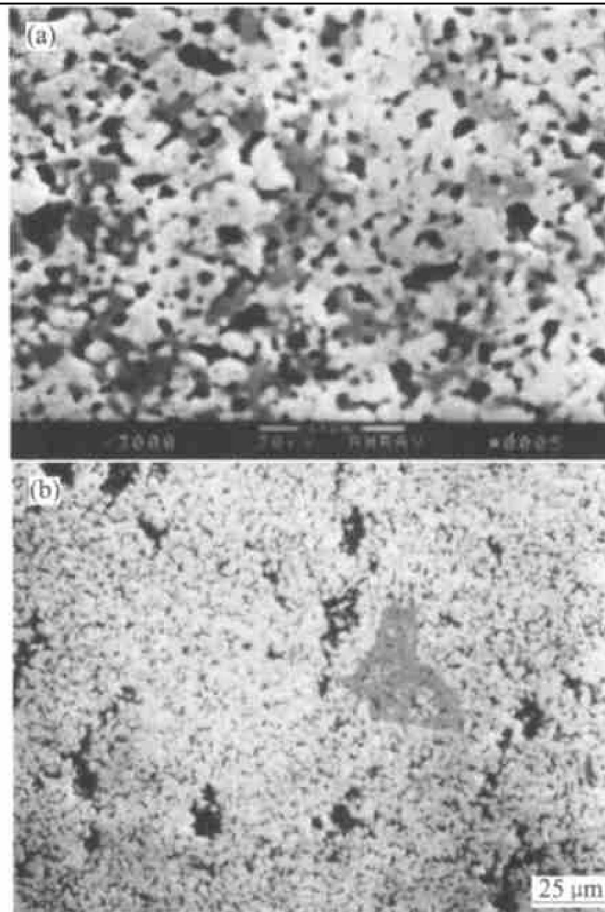


图 6 W-20% Cu 电触头材料的金相组织

Fig. 6 Micrographs of W-20% Cu electric contact materials

(a) —MA hot-press sintering; (b) —CPM W-Cu alloy

表 2 机械合金化与传统粉末冶金 W-20% Cu 电触头材料的性能

Table 2 Properties of W-20% Cu electrical contact material by MA and CPM process

Property	Theoretical value	Tested value	
		MA	CPM
Hardness	248~ 330	252	220
Electric conductivity/($\Omega \cdot \text{mm}^2$)	41	24	21

利, 但却对电性能有不良影响。

耐压强度的测定在经改装的 TDR-40A 型真空单晶炉中进行。2 种测试样品(MA 和 Mixed 烧结)被加工成金相试样, 抛光成镜面后分别放入真空炉中作为阴极, 阳极用直径为 2 mm 的纯 W 做成。在阴极和阳极之间加上 8 kV 直流电压, 使阴极以 0.2 mm/min 的缓慢速度上升, 接近阳极直至在阴极和阳极之间引燃电弧, 用百分表测量此时阳极和阴极之间的距离, 拉开阴极和阳极, 重复上述过程, 每个样品测量 100 次, 用起弧电压除以起弧距离得到该样品的耐压强度。图 7 所示就是机械合金化热压烧结与传统粉末冶金 W-Cu 电触头材料的耐压强度与起弧次数的关系。可见, MA 热压烧结的耐压强度虽然较传统熔渗法的低, 但随起弧次数的增加, 前者的耐压强度基本不变, 保持恒定, 而后的耐压强度则是先增加后急剧下降。说明 MA 热压烧结 W-Cu 电触头材料的电压稳定性很好, 因为纳米晶触头材料的组织结构很均匀。当然, 纳米晶电触头材料的耐压强度稍低, 其原因可能与 MA 过程中引入较多的杂质及氧含量有关。图 8 所示是 W-Cu 电触头材料 100 次起弧后的斑点形貌。可见纳米晶 W-Cu 合金的烧蚀坑较浅, 且烧蚀较为均匀。而传统烧结的电弧蚀坑极不均匀, 有个别很深的小孔, 电触头材料的失效往往首先在这些地方开始, 成为裂纹源。这可能就是传统粉末冶金 W-Cu 电触头材料电寿命较低的原因之一。

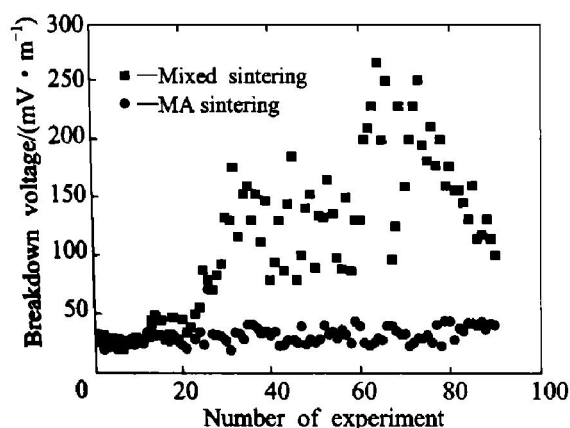


图 7 耐压强度与起弧次数的关系

Fig. 7 Relationship of breakdown voltage and number of experiment

3 结论

1) 采用高能球磨机械合金化和真空热压烧结工艺可以获得晶粒尺寸为 (80 ± 10) nm 的块体纳米晶 W-Cu 电触头材料, 密度达理论值的 99.5% 以上。



图 8 W-Cu 电触头材料 100 次起弧后的斑点形貌

Fig. 8 Microstructures of electric erosion dot of W-Cu contacts alloy
(a) —CPM W-Cu alloy; (b) —MA hot-press sintering

2) 纳米晶 W-Cu 合金真空热压烧结的致密化在于高度均匀化超细粉末的巨大驱动力, 机械合金化产生的内应变, 杂质元素 Fe 的活化作用以及热压所促进的流动机制。

3) 纳米晶 W-Cu 电触头材料的硬度、耐电弧烧蚀性能较传统的 W-Cu 触头合金有显著提高, 但电导率受杂质和晶界的影响较大。

4) 纳米晶 W-Cu 触头材料的组织结构均匀, 具有良好的耐电压稳定性。

[REFERENCES]

- [1] Bregal T, Walter K V, Michal R, et al. On the application of W/Cu materials in the fields of power engineering and plasm technology[J]. IEEE Transactions, 1991, 14 (1): 8 - 13.
- [2] Mordike B L, Kaczmar J, Kielbinski M, et al. Effect of tungsten content on the properties and structure of cold extruded Cu-W composite materials[J]. PML, 1991, 23 (2): 91 - 95.

- [3] Kim Jin-Chun, Ryu Sung Soo, Moon In-Hyung, et al. Nanostructural characteristics and sintering behavior of W-Cu composite powder prepared by mechanical alloying[J]. *Journal of Advanced Materials*, 1999, 31(4): 37-44.
- [4] Kim J C, Ryu S S, Kim Y D, et al. Densification behavior of mechanically alloyed W-Cu composite powders by the double rearrangement process[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 39(6): 669-674.
- [5] 齐 民, 杨大智, 朱 敏. 机械合金化过程中的固态相变[J]. *功能材料*, 1995, (26)5: 41-44.
QI Ming, YANG Da-zhi, ZHU Ming. Solid state transformation during mechanical alloying[J]. *Function Materials of Chinese*, 1995, (26)5: 41-44
- [6] Ying D Y, Zhang D L. Effect of high energy ball milling on solid state reactions in Al-25at. % Ni powders[J]. *Materials Science and Technology*, 2001, 17(7): 815-822.
- [7] Moon I H, Kim E P, Petzow G, et al. Full densification of loosely packed W-Cu composite powders[J]. *Powder Metall*, 1996, 32(3): 51-55.
- [8] Kaczmar J. Effect of production engineering parameters on structure and properties of Cu-W composite powders[J]. *Powder Metal*, 1989, 32(3): 171-174.
- [9] Malow T R, Koch C C. Mechanical properties, ductility and grain size of nanocrystalline iron produced by mechanical attrition[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1998, 29A(9): 2285-2294.
- [10] 王开阳, 沈同德, 王景唐, 等. 高能球磨制备钛纳米晶[J]. *金属学报*, 1993, 29(B)7: 327-329.
WANG Kai-yang, SHEN Tong-de, WANG Jing-tang, et al. Fabricated of Ti nanocrystal by high energy ball milling[J]. *Acta Metal Sin*, 1993, 29(B)7: 327-329.
- [11] 陈 洪, 徐祖雄, 崔少岩, 等. 机械球磨制备 Fe 纳米晶及其 Mossbauer 效应[J]. *金属学报*, 1995, 31B(2): 73-76.
CHEN Hong, XU Zu-xing, CUI Sao-yan. Fabricated of nanocrystal Fe by mechanical ball milling and Mossbauer effect[J]. *Acta Metal Sin*, 1995, 31B(2): 73-76.
- [12] Kim J C, Moon I H. Sintering of nanostructured W-Cu alloys prepared by mechanical alloying[J]. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(2): 283-290.
- [13] Kim Y D, Chung J Y, Kim J, et al. Formation of nanocrystalline Fe-Co powders produced by mechanical alloying[J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, A291: 17-21.
- [14] Williamson G K, Hall W H. X-ray line broadening from field aluminum and wolfram[J]. *Acta Metall*, 1953, 1: 22-31.

Nanocrystal W-Cu electrical contact material by mechanical alloying and hot pressed sintering

CHEN Wen-ge, DING Bing-jun, ZHANG Hui

(State Key Laboratory of Metal Material Strength, Xi'an JiaoTong University, Xi'an 710049, China)

[Abstract] Nanostructured (NS) W-Cu composite powder is prepared by the high energy ball milling or mechanical alloying (MA), and W-Cu electrical contact material is fabricated by hot pressed sintering in the vacuum, and nanostructural evolution with milling time is analyzed by SEM, XRD and TEM. The MA NS W-Cu powder compacts sintered at 1 200 °C show the high sinterability, resulting in a nearly full density. The microstructure uniformity, hardness, electric erosion and stability of breakdown voltage for NS W-Cu electrical contact material excel that of conventional PM W-Cu alloy, but the electric conductivity is equivalent.

[Key words] mechanical alloying; nanostructured materials; hot-press sintering; W-Cu alloy

(编辑 朱忠国)