

## 超细/纳米 W-20Cu 复合粉末的液相烧结机制

范景莲<sup>1</sup>, 朱松<sup>1,2</sup>, 刘涛<sup>1</sup>, 田家敏<sup>1</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 南车戚墅堰机车车辆工艺研究所有限公司, 常州 213011)

**摘要:** 采用溶胶-喷雾干燥及氢还原工艺制备超细/纳米 W-20 Cu 复合粉末; 将粉末压制成形, 在 1 340~1 420 °C 烧结 5~180 min, 并研究其致密化行为及晶粒长大机制。结果表明: 烧结温度对液相烧结致密化起主要作用, W-20Cu 复合粉末在液相烧结早期发生了显著的致密化, 在 1 420 °C 烧结 5 min 时, 致密度可达到 89%以上; 随烧结时间的延长, 致密度增加, 在 1 420 °C 烧结 90 min 时, 相对密度最高, 达到 99.1%。液相烧结时, W 晶粒不断长大并逐渐球化, 且其晶粒大小  $G$  与时间烧结  $t$  符合  $G^3 = G_0^3 + kt$  关系, 服从溶解-析出机制。烧结温度对 W 晶粒长大影响显著, 当温度从 1 340 °C 上升到 1 420 °C 时, 其晶粒长大动力学系数从  $1.59 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3/\text{min}$  增大到  $2.47 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3/\text{min}$ , 这说明液相的形成、颗粒重排、溶解-析出及 W 晶粒长大使得细晶 W-Cu 坯体获得近全致密。

**关键词:** 超细/纳米 W-20Cu; 烧结机制; 晶粒长大; 溶解-析出

中图分类号: TG149.4

文献标志码: A

## Mechanism of ultrafine/nano W-20Cu composite powder during liquid sintering

FAN Jing-lian<sup>1</sup>, ZHU Song<sup>1,2</sup>, LIU Tao<sup>1</sup>, TIAN Jia-min<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. China Southern Locomotive and Rolling Stock Industry Group Qishuyan Institute Co., Ltd, Changzhou 213011, China)

**Abstract:** Ultrafine/nano W-20Cu (mass fraction, %) composite powders were synthesized by sol-spray drying and subsequent hydrogen reduction process. The powder compacts were sintered at 1 340–1 420 °C for 5–180 min. The densification and the mechanism of the grain growth were studied. The results show that, the sintering temperature is the main factor for the densification. The significant densification occurs in the early sintering stage in the liquid phase for W-20Cu composite powders. When sintered at 1 420 °C for 5 min, the relative density reaches above 89%. With the extension of the sintering time, the relative density increases. When sintered at 1 420 °C for 90 min, the maximum relative density of 99.1% is obtained. During liquid sintering, W grain becomes large and spherical, and the grain size  $G$  and time  $t$  match the relationship  $G^3 = G_0^3 + kt$ , which means that the grain growth of W is subjected to the dissolution-precipitation mechanism. As the sintering temperature increases, the grain growth kinetic parameters of W increase from  $1.59 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3/\text{min}$  to  $2.47 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3/\text{min}$  at 1 340–1 420 °C. The formation of liquid, particle rearrangement, grain growth and dissolution-precipitation cause W-Cu material to reach nearly full density.

**Key words:** ultrafine/nano W-20Cu; sintering mechanism; grain growth; dissolution-precipitation

W-Cu 复合材料具有 W 的高熔点、低膨胀系数、抗熔焊性和抗电蚀性, 同时又具有 Cu 良好的导电和

导热等特性, 广泛用于微电子、军工及航空航天等领域<sup>[1-3]</sup>。目前, 一般采用熔渗法和活化液相烧结法制备

**基金项目:** 国家杰出青年科学基金资助项目(50925416); 国家自然科学基金资助项目(50874122); 国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金资助项目(50721003)

收稿日期: 2010-06-24; 修订日期: 2010-11-28

通信作者: 范景莲, 教授, 博士; 电话: 0731-88836652; E-mail: fjli@mail.csu.edu.cn

W-Cu 材料。但由于传统 W 与 Cu 两相不相溶,因此,熔渗 W-Cu 材料组织偏析、粗大且相对密度较低。此外,活化液相烧结引入异类杂质影响了材料的性能<sup>[4-5]</sup>。而采用超细/纳米粉末可以制备高性能细晶 W-Cu 复合材料。国内外学者<sup>[6-11]</sup>采用纳米复合技术制备了纳米 W-Cu 复合粉末,并研究了其烧结行为。结果显示,粉末具有很高的烧结活性,在较低的烧结温度便可达到较高的相对密度,且其组织晶粒细小、分布十分均匀。但是,迄今为止,关于 W-Cu 纳米复合粉末的烧结机制和晶粒长大规律存在两种观点,国外部分学者<sup>[12-13]</sup>认为, W-Cu 纳米复合粉末烧结活性高是 W 晶粒细小、分布均匀及易于重排所致。KIM 等<sup>[14]</sup>进一步研究发现,纳米 W-Cu 复合粉末在液相烧结阶段有两个重排过程:第一次重排发生在 Cu 的熔点附近, W 保持研磨时的形状;第二次重排是在 1 100 °C 时 W 的重排, W 的重排使得 W 相均匀、连续分布。LIU 等<sup>[15]</sup>也认为,由于重力的各向异性及毛细管力的不同, W 晶粒大小对其致密化也有很大影响,尤其是在液相烧结阶段。而 KIM 等<sup>[16]</sup>对机械合金化 W-Cu 纳米复合粉末烧结进行研究后发现,晶粒长大受 Ostwald 熟化扩散控制。LI 等<sup>[17]</sup>研究了机械合金化 W-15 Cu 粉末在液相烧阶段的动力学特性,发现 W 晶粒大小随烧结时间的变化符合 Ostwald 机制,且其晶粒长大速率常数  $k$  为  $0.15 \mu\text{m}^3/\text{s}$ 。为此,本文作者以细晶 W-20Cu 为研究对象,研究其烧结过程中的晶粒长大机制与烧结机制。

## 1 实验

根据文献<sup>[18-19]</sup>,使用溶胶-喷雾干燥-氢还原法制备超细/纳米晶 W-20Cu 复合粉末,粉末晶粒大小为 30~60 nm。然后,将 W-20Cu 复合粉末在 300 MPa 下压制成形后,研究在 1 340、1 380 和 1 420 °C 3 个温度烧结 5、10、15、30、45、60、90、120、150 和 180 min 后的晶粒长大行为与晶粒长大机制,从而获得细晶 W-20Cu 液相烧结机制。将样品封蜡后使用精密天平测量其密度,5 次测量结果发现,其测量误差均在 0.03% 以内;将不同工艺下烧结的样品采用冷镶制备金相样,抛光后对其进行腐蚀。采用日产 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察其显微组织演变,将材料的显微照片导入 ImageTool 软件根据色差对比测量 W 晶粒大小并计算其平均晶粒,研究 W-20Cu 晶粒长大行为,验证其晶粒长大是否符合  $G^3 = G_0^3 + kt$  ( $G$  为晶粒尺寸;  $t$  为烧结时间;  $G_0$  为起始晶粒尺寸),并分析其液相烧结阶段的烧结机制。

## 2 结果与分析

### 2.1 致密化行为

图 1 所示为超细/纳米 W-20Cu 复合粉末在 1 340、1 380 和 1 420 °C 烧结后其相对密度与烧结时间的关系。

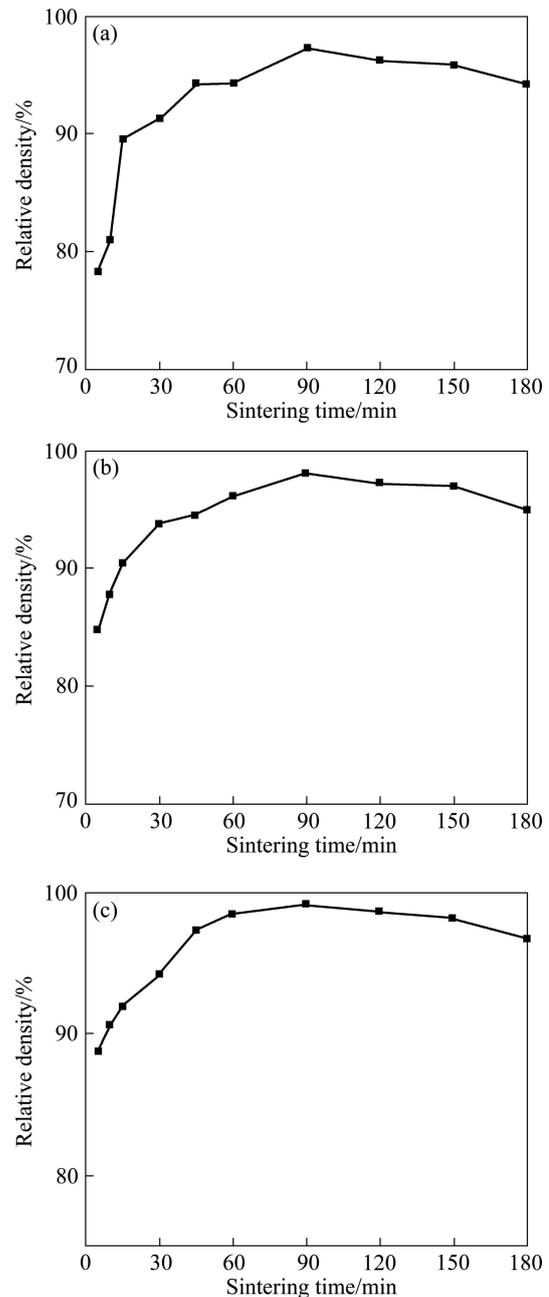


图 1 超细/纳米晶 W-20Cu 在不同烧结温度下相对密度与烧结时间的关系

Fig.1 Relationship between relative density and sintering time for ultra/nanocrystalline W-20Cu at different sintering temperatures: (a) 1 340 °C; (b) 1 380 °C; (c) 1 420 °C

当液相烧结到 5 min 时,坯块的密度迅速上升,随烧结温度提高,密度增加显著,在 1 420 °C 烧结 5 min 时,致密度达到 89%以上,这说明在液相烧结早期,合金已实现了大部分致密化。在此阶段,Cu 相融化,形成液相,粘性流动和 W 颗粒的重排使致密化增加。随温度升高,液相 Cu 的黏度降低,使液相流动伴随着颗粒重排加剧,因而在较高的温度下烧结较短时间,其相对密度增加明显。随烧结时间的延长,颗粒重排进行得较充分,伴随着 W 晶粒的长大,相对密度逐渐增加,此时温度对致密化的影响变得不如初期液相烧结阶段那么明显。当烧结时间增加到 90 min 后,相对密度基本不再增加。在各烧结温度下,继续延长烧结时间,由于材料中的孔隙基本消除,固相 W 颗粒之间的接触度逐渐变大,W 颗粒间的接触导致少部分 W 形成连续骨架,限制了液相 Cu 的流动,Cu 相蒸发留下孔隙,导致孔隙度增加、相对密度下降。由已知实验结果可知,本法制备的超细/纳米晶 W-Cu 粉末在此工艺下烧结时其成分偏差在国家标准规定的范围内<sup>[20]</sup>。在以上 3 个温度烧结时,材料的最高相对密度分别为 97.3%、98.2%和 99.1%。

## 2.2 液相烧结时的显微组织

图 2 所示为超细/纳米 W-20Cu 在 1 420 °C 烧结 5~180 min 后的显微组织。由图 2 可知,随烧结时间的延长,其晶粒度不断增大,球形度不断增加。

细晶 W-20Cu 在 1 420 °C 烧结 5 min 时,其 W 晶粒非常细小,Cu 形成液相渗透到 W 颗粒晶界,W 颗粒被液相包围;烧结 10 min 时,其晶粒逐渐长大,且液相量增多;当烧结时间增加到 60 min 时,晶粒由不规则形貌向近圆形或卵形演变,即颗粒的尖角和棱角逐渐钝化和圆化,其球形度越来越大,此时 W 晶粒平均尺寸已经长大到 1.13 μm;烧结 90 min 时(见图 2(g)),W 晶粒外面有一层很均匀的 Cu 相网络,细小的 W 晶粒逐渐消失,较大的 W 晶粒逐渐长大。由于细晶粉末具有丰富的晶界,这些晶界成为原子扩散的快速通道,晶界迁移使 W 晶粒之间发生了一定程度的合并、长大,此时晶粒已经长大到 1.3 μm;随着烧结的进一步进行,当烧结 150 min 时(见图 2(i)),晶粒长大到 1.5 μm;进一步延长烧结时间到 180 min 时,其晶粒长大速度减慢很多。

## 2.3 超细/纳米晶 W-20Cu 的晶粒长大机制

以金相体积法测量 W 平均晶粒尺寸。通常,液相

烧结晶粒尺寸会按照式(1)与时间成一定关系<sup>[21]</sup>:

$$G^n = G_0^n + kt \quad (1)$$

式中: $t$ 为烧结时间; $G$ 为烧结时间为 $t$ 时 W 的晶粒尺寸; $G_0$ 为起始 W 晶粒尺寸; $k$ 为 W 晶粒长大动力学速率常数。

由于喷雾-干燥热还原法制造的细晶 W-Cu 复合粉末的初始晶粒尺寸非常细小,因而式(1)中的 $G_0^n$ 项可以忽略。则式(1)可以简化为

$$G^n = kt \quad (2)$$

对式(2)进行线性变换处理得到:

$$\ln G = a + \ln t / n \quad (3)$$

图 3~5 所示为超细/纳米晶 W-20Cu 复合粉末在 1 340、1 380 和 1 420 °C 烧结时晶粒尺寸  $G$  与烧结时间  $t$  以及  $\ln G$  与  $\ln t$  的关系。由图 3~5 可以看出,随烧结时间延长,W 晶粒逐渐长大,烧结 60 min 以内时,晶粒长大速度较快;随烧结时间延长,晶粒长大速度逐渐减缓。对图 3(b)、4(b)和 5(b)进行拟合发现,其斜率为 1/3,即  $n$  为 3,说明喷雾干燥细晶 W-Cu 在烧结时,晶粒长大服从溶解-析出机制。在初始烧结阶段,Cu 相形成液相,产生粘性流动,细小的 W 晶粒易于在液相中发生重排,在 Cu 相中发生溶解-析出。

随烧结时间延长,较小的 W 晶粒不断溶解,在较大 W 晶粒表面的不平滑处析出,导致 W 晶粒逐渐长大、其球形度越来越高,且当 W 颗粒细小时,W 相之间的自扩散速度较快,因而在烧结初始阶段,其晶粒长大速度较快。当烧结时间进一步延长时,溶解-析出逐渐稳定,靠毛细管力作用使 W 晶粒合并长大,因而当 W 晶粒长大到一定程度后,其大小逐渐趋于平稳。这些也验证了前文烧结过程中,为降低体系的自由能,细小的 W 晶粒不断发生溶解-析出,在较大的 W 晶粒上析出,较大的 W 晶粒不断球化的溶解。由图 2 可以看出,W 晶粒在长大过程中并没有出现明显的 W 烧结颈,因此,超细/纳米晶 W-Cu 粉末晶粒长大过程中,W 的长大主要依靠溶解-析出机制进行。

通过计算得出喷雾干燥法制备的超细/纳米晶 W-20Cu 粉末在 1 340、1 380 和 1 420 °C 烧结时 W 晶粒长大的动力学速率常数,如表 1 所列。从表 1 可以看出,W-20Cu 晶粒长大速率常数  $k$  均随烧结温度  $t$  的升高而增大,主要是由于温度升高时晶体能量增加,W 在 Cu 相中更容易扩散。

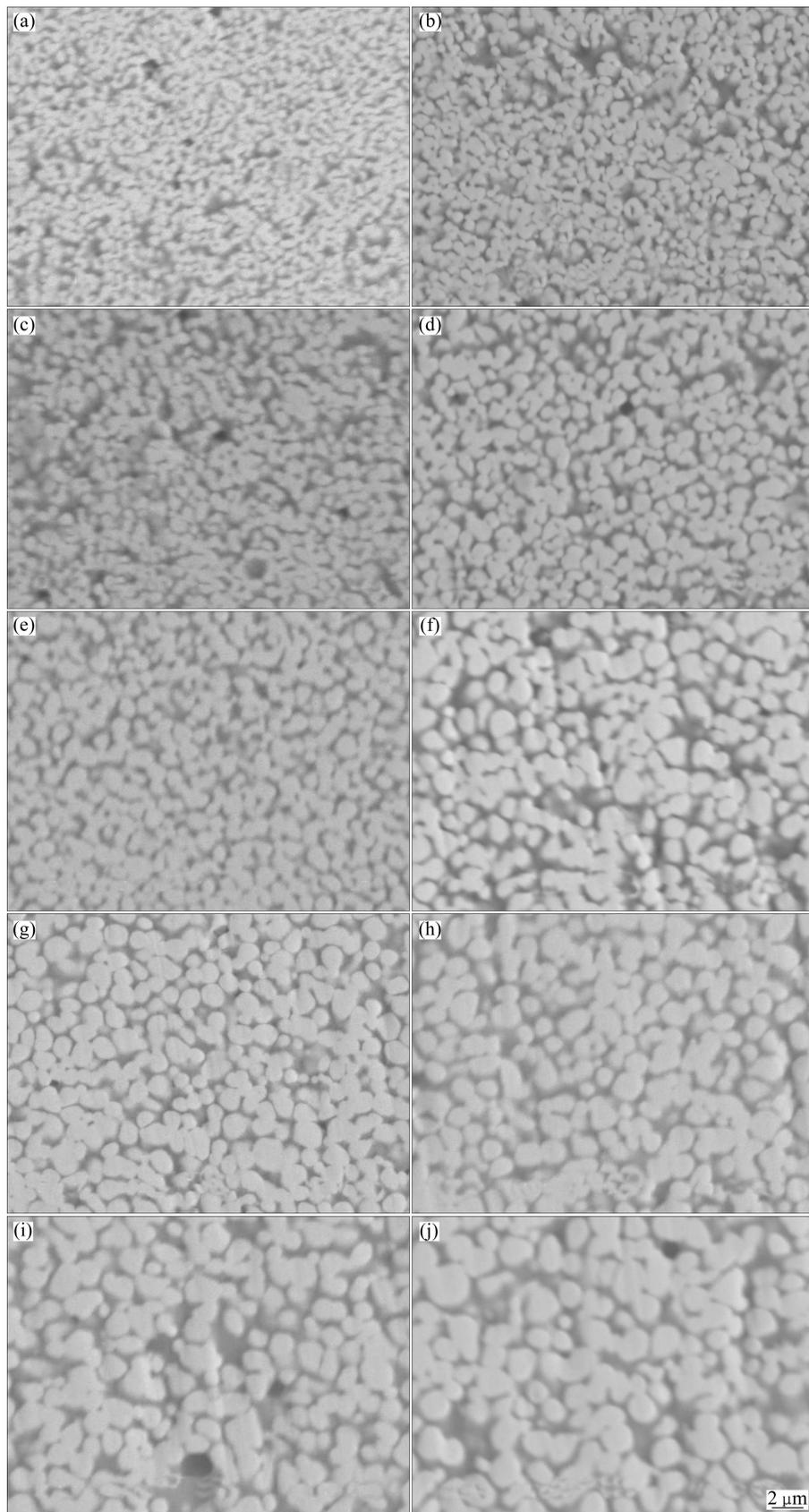


图2 细晶 W-20Cu 在 1 420 °C 烧结不同时间的显微组织

Fig.2 Microstructures of ultrafine W-20Cu sintered at 1 420 °C for different sintering times: (a) 5 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 45 min; (f) 60 min; (g) 90 min; (h) 120 min; (i) 150 min ; (j) 180 min

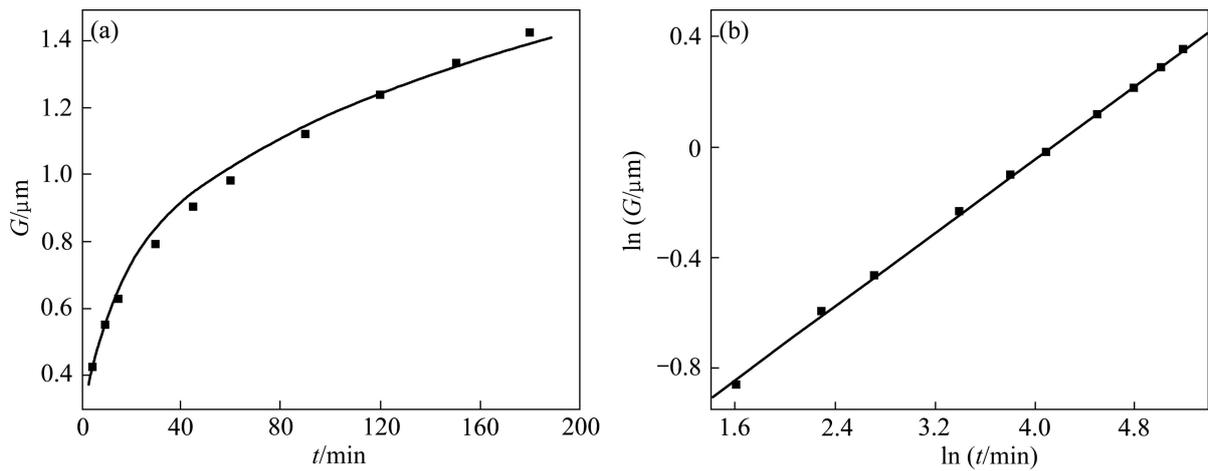


图 3 超细/纳米晶 W-20Cu 在 1 340 °C 烧结时晶粒大小  $G$  与烧结时间  $t$  的关系

Fig.3 Relationship between grain size  $G$  and sintering time  $t$  of ultra/nanocrystalline W-20Cu at 1 340 °C

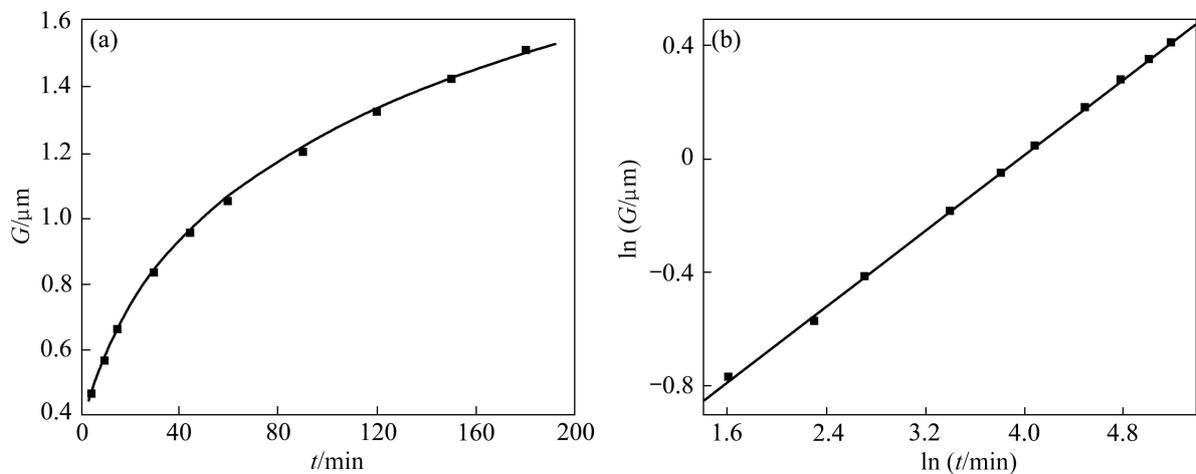


图 4 超细/纳米晶 W-20Cu 在 1 380 °C 烧结时晶粒大小  $G$  与烧结时间  $t$  的关系

Fig.4 Relationship between grain size  $G$  and sintering time  $t$  of ultra/nanocrystalline W-20Cu at 1 380 °C

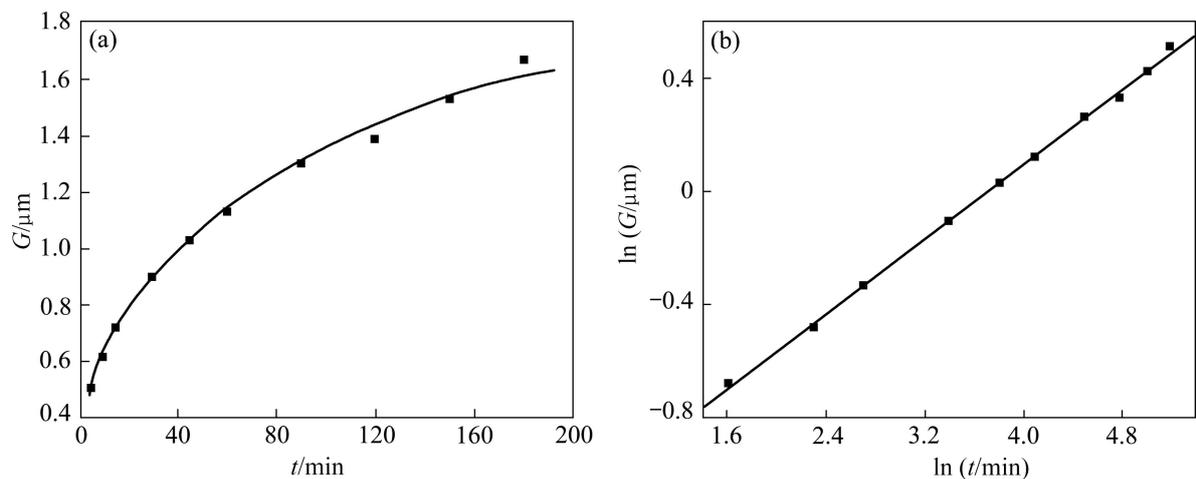


图 5 超细/纳米晶 W-20Cu 在 1 420 °C 烧结时晶粒大小  $G$  与烧结时间  $t$  的关系

Fig.5 Relationship between grain size  $G$  and sintering time  $t$  of ultra/nanocrystalline W-20Cu at 1 420 °C

表1 超细/纳米晶 W-20Cu 粉末的晶粒长大动力学速率常数

Table 1 Grain growth kinetics rate constant of ultra/nanocrystalline W-20Cu

Temperature/°C	Grain growth kinetics rate constant/ ( $\mu\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ )
1 340	$1.59 \times 10^{-2}$
1 380	$1.93 \times 10^{-2}$
1 420	$2.47 \times 10^{-2}$

由上述分析可知,超细/纳米晶 W-Cu 复合粉末在 1 340 °C 烧结 5 min 的相对密度达到 77%, 烧结 15 min 的相对密度达到 90%, 但此时材料的晶粒长大速率常数并不大, 说明在烧结初期, 由于烧结温度超过 Cu 的熔点, 超细/纳米晶 W-Cu 复合粉末中的颗粒非常细小及颗粒重排的快速进行, 其致密化速度很快。在较低温度 1 340 °C 烧结时, 材料晶粒长大动力学系数较小, 晶粒长大速度较慢, 此时材料最高相对密度为 97.3%; 随着烧结温度的升高, 材料的晶粒长大动力学速率常数增大, 1 420 °C 时的晶粒长大动力学速率常数比 1 340 °C 时的增大了近 1 倍, 且此时材料最高相对密度达到 99.1%, 因此, 在烧结后期, 由于 W 晶粒的溶解-析出引起的晶粒长大导致其中孔隙逐渐消失, 超细/纳米晶 W-Cu 复合粉末的相对密度逐渐增高。

### 3 结论

1) 超细/纳米晶 W-20Cu 复合粉末在液相烧结初期致密化显著, 随温度升高, 液相粘性流动加剧, 致密化加剧。在 1 420 °C 烧结 5 min, 致密度达到 89% 以上; 当烧结时间增加到 90 min 后, 致密度变化缓慢, 此时温度的影响变得不显著。

2) 超细/纳米晶 W-20Cu 在 1 340、1 380 和 1 420 °C 烧结时, 随烧结时间的延长, W 晶粒球形度越来越高, 且 W 晶粒尺寸  $G$  与时间  $t$  符合  $G^3 = G_0^3 + kt$  关系, 服从溶解-析出机制。随烧结温度的提高, W 晶粒长大动力学系数从 1 340 °C 时的  $1.59 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3/\text{min}$  提高到 1 420 °C 时的  $2.47 \times 10^{-2} \mu\text{m}^3/\text{min}$ 。

3) 超细/纳米晶 W-20Cu 在烧结初期晶粒细小, 颗粒重排迅速, 因此, 在较短时间内达到较高的相对密度; 在烧结后期, 液相中的颗粒重排已经进行得非常充分, 由溶解-析出导致的晶粒长大使得细晶 W-Cu 的相对密度高于传统 W-Cu 的, 且保持了材料晶粒细小的特点。

### REFERENCES

- [1] RAGHU T, SUNDARESAN R, RAMAKRISHNAN P, RAMAMOCHAN T R. Synthesis of nanocrystalline copper-tungsten alloys by mechanical alloying[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 304/306: 438-441.
- [2] 范景莲, 严德剑, 黄伯云, 刘军, 汪登龙. 国内外钨铜复合材料的研发现状[J]. 粉末冶金工业, 2003, 13(2): 9-14.  
FAN Jing-lian, YAN De-jian, HUANG Bo-yun, LIU Jun, WANG Deng-long. Current status of W-Cu composite materials in China and abroad[J]. Powder Metallurgy Industry, 2003, 13(2): 9-14.
- [3] HWANG K S, YU C P, YANG C K, YEH C H, WANG L Y. Effects of contamination on properties of W-15Cu prepared from mechanically alloyed powders[J]. Powder Metallurgy, 2003, 46(2): 113-116.
- [4] ABOUD T, WEISS B Z, CHAIM R. Mechanical alloying of the immiscible system W-Cu[J]. Nanostructured Materials, 1995, 6(1/4): 405-408.
- [5] 李世波, 谢建新, 陈姝, 赵志毅. 机械合金化 W-Cu 固溶体的形成机理[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(4): 426-427.  
LI Shi-bo, XIE Jian-xin, CHEN Shu, ZHAO Zhi-yi. Mechanisms of W-Cu solid solution formed by mechanical alloying[J]. Materials Science and Technology, 2006, 14(4): 426-427.
- [6] ALAM S N. Synthesis and characterization of W-Cu nanocomposites developed by mechanical alloying[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 433: 161-168.
- [7] 范景莲, 刘军, 严德剑, 黄伯云. 细晶钨铜复合材料制备工艺的研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2003, 8(1): 63-67.  
FAN Jing-lian, LIU Jun, YAN De-jian, HUANG Bo-yun. Process of manufacturing fine-grained W-Cu composite material[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2003, 8(1): 63-67.
- [8] KIM D G, MIN K H, CHANG S Y, OH S T, LEE C H, KIM Y D. Effect of pre-reduced Cu particles on hydrogen-reduction of W-oxide in  $\text{WO}_3$ -CuO powder mixtures[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 399: 326-331.
- [9] ARDESTANI M, REZAIE H R, ARABI H, RAZAVIZADEH H. The effect of sintering temperature on densification of nanoscale dispersed W-20-40% Cu composite powders[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(5): 862-867.
- [10] 刘涛, 范景莲, 成会朝, 田家敏. W-20%Cu 超细复合粉末的制备和烧结[J]. 粉末冶金技术, 2007, 25(4): 259-261.  
LIU Tao, FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao, TIAN Jia-min. Preparation and sintering of W-20%Cu ultrafine composite powder[J]. Powder Metallurgy Technology, 2007, 25(4): 259-261.
- [11] 刘涛, 范景莲, 成会朝, 田家敏. 溶胶-喷雾干燥 W-Cu 前驱

- 体粉末煅烧过程中的相变[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2202-2206.
- LIU Tao, FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao, TIAN Jia-min. Phase transformation of sol-spray dried W-Cu precursor powder during calcining[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(12): 2202-2206.
- [12] LEE J S, KIM T H. Densification and microstructure of the nanocomposite W-Cu powders[J]. Nanostructured Materials, 1995, 6(5/8): 691-694.
- [13] 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.
- [14] KIM J S, RYU S S, KIM Y D, MOON I H. Densification behavior of mechanically alloyed W-Cu composite powders by the double rearrangement process[J]. Scripta Materialia, 1998, 39(6): 669-676.
- [15] LIU J X, LIU Y, ANAND L, GERMAN R M. Shape distortion induced by gravity in the initial stage of solid phase sintering[J]. Scripta Materialia, 1999, 40(11): 1221-1227.
- [16] KIM T H, YU J H, LEE J S. The mechanism of hydrogen reduction synthesis of nanocomposite W-Cu powder[J]. Nanostructured Materials, 1997, 9(1/8): 213-216.
- [17] LI Zhi-gang, JIA Cheng-chang, HE Yun-tao. Kinetic characteristics of liquid sintering of mechanically activated W-15%Cu powder[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(4): 338-345.
- [18] 范景莲, 黄伯云, 张兆森. 细晶钨铜复合材料的制备方法. 中国, ZL03143145.3[P]. 2006-9-13.
- FAN Jing-lian, HUANG Bo-yun, ZHANG Zhao-sen. Prepare method of fine-grained W-Cu composites: CN ZL03143145.3[P]. 2006-9-13.
- [19] 范景莲, 成会朝. 一种超细钨铜复合粉末的制备方法: 中国, ZL200510031446.1[P]. 2008-12-31.
- FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao. A prepare method of ultra-fine W-Cu composites: CN ZL200510031446.1[P]. 2008-12-31.
- [20] 朱松, 范景莲, 刘涛, 田家敏. 细晶 W-Cu 材料的导电性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(7): 1360-1364.
- ZHU Song, FAN Jing-lian, LIU Tao, TIAN Jia-min. Electric conductivities of ultrafine W-Cu materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1360-1364.
- [21] GERMAN R M. Sintering theory and practice[M]. New York: Wiley, 1996: 163-164.

(编辑 陈卫萍)