

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39641

引文格式: 任载强, 张兵, 刘鹏茹等. 活化烧结制备 W-Cu 复合材料及其性能研究[J]. 中国有色金属学报, DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39641

Ren Zaiqiang, Zhang Bing, Liu Pengru. Discussing removal and recovery of phosphate by rare earth from perspective of thermodynamics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39641



活化烧结制备 W-Cu 复合材料及其性能研究

任载强^{1, 2}, 张兵^{1, 2}, 刘鹏茹^{1, 2}, 赵虎³, 赵田丽^{1, 2}, 张志娟^{1, 2}

(1.西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055;

2.功能材料加工国家地方联合工程研究中心, 陕西 西安 710055;

3.金堆城钼业股份有限公司技术中心, 陕西 西安 710077)

摘要: 本文研究了添加元素 Ni 对 W-Cu 复合材料组织和性能的影响。利用预混粉+机械球磨+活化液相烧结法制备不同 Ni 含量 W-Cu 复合材料, 采用电子扫描显微镜、X 射线衍射仪、激光导热仪等对复合材料的显微组织、物相、热导率、热膨胀系数和硬度进行检测与分析。结果表明, 当 W-Cu 复合材料中无添加 Ni 元素时, W 颗粒团聚形成闭合孔隙, 液相 Cu 无法有效填充孔隙, 导致 W-Cu 组织分布不均匀。随着 Ni 含量逐渐增加, 钨颗粒尺寸不断增大, Cu 相将 W 颗粒包覆; 当 Ni 含量增至 5% 时, Cu 相分布呈网状结构, 复合材料组织的均匀分布。在性能方面, 随着 Ni 元素含量的增加, W-Cu 复合材料的致密度从 83.91% 提高到 95.59%, 硬度由 229HV 提升至 304HV, 各个温度下热导率均有所下降, 热膨胀系数由 $8.93 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 减少至 $8.54 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

关键词: W-Cu 复合材料; 活化烧结; 组织结构; 物理性能

文章编号:

中图法分类号: TG146.411

文献标志码: A

Properties investigation of tungsten-copper composites prepared by activated sintering

Ren Zaiqiang^{1, 2}, Zhang Bing^{1, 2}, Liu Pengru^{1, 2}, Zhao Hu³, Zhao Tianli^{1, 2}, Zhang Zhijuan^{1, 2}
(1. College of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. National & Local Engineering Researching Center for Functional Materials Processing, Xi'an 710055, China;

3 Technical Center, Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: This paper researched on the effect of microstructure and properties of W-Cu composites with adding Ni element. W-Cu composites with different contents of Ni element were fabricated by powder mixing, and mechanical ball milling, and activated liquid phase sintering. The microstructure, thermal conductivity, thermal expansion coefficient and hardness of

基金项目: 国家自然科学基金(51874226); 陕西省科技统筹科技攻关项目(2012KTCQ01-08); 西安科技计划项目资助(201805033YD11CG17(8))

通讯作者: 张兵, 教授, 博士; 电话: 13691363825; E-mail: r.zhang1112@163.com

composite materials were measured. The results showed that without the addition of Ni element, W particles agglomerated to form closed pores and liquid Cu could not fill the pores, which lead to the unbalanced distribution of W-Cu structure. With the increasing of Ni element, the W particles grow and were coated with Cu. In particular, when the Ni content was increasing to 5%, Cu presented a network structure, and the microstructure of the composite was uniform. In addition, with the increase of Ni content, the density and the hardness of the composites increased, and the thermal conductivity and the thermal expansion coefficient decreased.

Keywords: W-Cu composites; Activated sintering; Organizational structure; Physical properties

W-Cu 复合材料是由互不相溶的 W、Cu 两相组成的假合金, 其综合了 W 的高熔点 (3410℃), 高密度(19.32g/cm³)、低热膨胀系数(4.5×10⁻⁶K)和 Cu 的高电导率(58.14(MS/m))、高热导率(403 W/(m*K)), 以及良好的延展性等优点^[1-5], 通过调整其成分配比可获得不同的热膨胀系数和导电导热性能^[6]以用于与不同材料进行封装。因此 W-Cu 复合材料在电子封装、航空航天、军事工业等领域具有广泛应用^[7-9]。但由于 W、Cu 两相互不相溶, 两者之间润湿角较大, 且 W 的熔点(3410℃)与 Cu 的熔点(1083℃)差异较大, 难以采用常规的熔炼方法制备, 目前最常用的制备方法是熔渗法和液相烧结法^[10-13]。

熔渗法通常是将 W 粉末预压成毛坯, 并通过预烧成多孔 W 骨架, 然后在毛细管力的作用下熔融的 Cu 相会渗透并填充 W 骨架的孔洞中, 从而获得致密的 W-Cu 复合材料。熔渗法需要较长时间才能使 Cu 相在 W 骨架中分布均匀, 但长时间熔渗过程可能会使液相腐蚀材料表面, 且熔渗后试样表面存在不均匀残余铜相, 因此还需要后续加工处理, 增加了加工成本和制备周期^[14-15]。传统液相烧结法(预混粉+压制+烧结)虽然工艺简单, 但是由于钨、铜元素互不相溶, 烧结过程后会存在孔洞, 很难达到较高致密度^[16-18]。材料的致密度与其导电、导热性能和热膨胀系数等密切相关, 并且致密度低, 复合材料组织、成分分布不均匀降低其力学性能。因此, 一般需要再压制、退火等^[19,20]后续工艺来改善样品密度。活化烧结工艺可以提高 W-Cu 复合材料的烧结性能, 即向 W-Cu 复合粉末中加入少量活化元素(如银、钴、铁、锌等), 这些元素会降低 W 与 Cu 之间的润湿角, 有利于 W-Cu 复合材料致密化^[21]。Li Y 等^[22]人研究了 Ag 元素对 W-Cu 复合材料组织和性能的影响, 结果表明当 Ag 的添加量为 2%时 W-Cu 复合材料致密度可达到 98.57%, 硬度达到 227.6HV, 导电率为 46.5%IACS。杨晓红等^[23]人研究了 Fe 元素对 W 与 Cu 之间润湿角的影响, 研究表明添加 Fe 元素可以降低 W 与 Cu 之间的润湿角; 在 1300℃时, 当 Fe 含量为 1.2%时, W/Cu 间的接触角由 107.5°降低到 47.5°。孙德国等^[24]人研究了 Co 元素对 W 与 Cu 之间润湿角的影响, 研究表明添加 Co 元素很大程度上降低了 W-Cu 间的接触角, 当 Co 含量为 1.5%时, W/Cu 间的接触角由 110.25°降低到 25°。Chen P 等^[25]人研究了 Zn 添加剂对 W-Cu 复合材料性能的影响, 结果表明, 添加 2%的 Zn 后 W-Cu 复合材料致密度达到 97.9%, 导电率达到 1.44×10⁶(Ω m)⁻¹, 热膨胀系数由 9.58×10⁻⁶K⁻¹降低到 8.75×10⁻⁶K⁻¹。如今 W-Cu 复合材料中添加的活化元素种类越来越多, 而 Ni 元素作为活化元素之一在如今生产过程中应用非常广泛, 但 Ni 元素对 W-Cu 复合材料组织性能影响的研究较少, 为此本文采用预混粉+机械球磨+活化液相烧结法制备出不同 Ni 含量 W-Cu 复合材料, 并对其组织和性能进行了观察分析, 研究了 Ni 含量对 W-Cu 复合材料组织、性能的影响。

1. 实验

实验材料以钨粉(粉末粒径 2.7μm, 纯度≥99.95%), 铜粉(粉末粒径 5μm, 纯度≥99.95%), 镍粉(粉末粒径 5.24μm, 纯度≥99.95%)为原料(其粉末形貌如图 1 所示)。

以 W-18Cu(质量百分比)为例, 在 W、Cu 混合粉末中分别添加 0wt.%, 0.5 wt.%, 1 wt.%,

2 wt.%, 5 wt.%的Ni 粉末, 将配比好的粉末装入混料机(混料机型号 SBH-5)内混合 2h, 再将混合粉末装入球磨罐中, 并冲入氦气保护, 在球磨机(球磨机型号 QM-3SP2)中球磨 5h, 球料比为 1: 1, 转速为 600rpm。而后将球磨后的复合粉末装入胶套模具中, 采用冷等静压制成型(冷等静压机型号 LDJ320-1500), 压制压力为 180Mpa, 升压速率为 18MPa/min, 降压速率为 18MPa/min, 经保压 10min 后得到 $\phi 25\text{mm}$ 的压制坯。然后在马弗炉氢气气氛中由室温升温至 1400°C 保温 2h 进行烧结, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。为避免降温阶段对烧结件产生不良影响, 烧结过程结束后采用随炉冷却, 最终得到 W-Cu 复合材料试样。

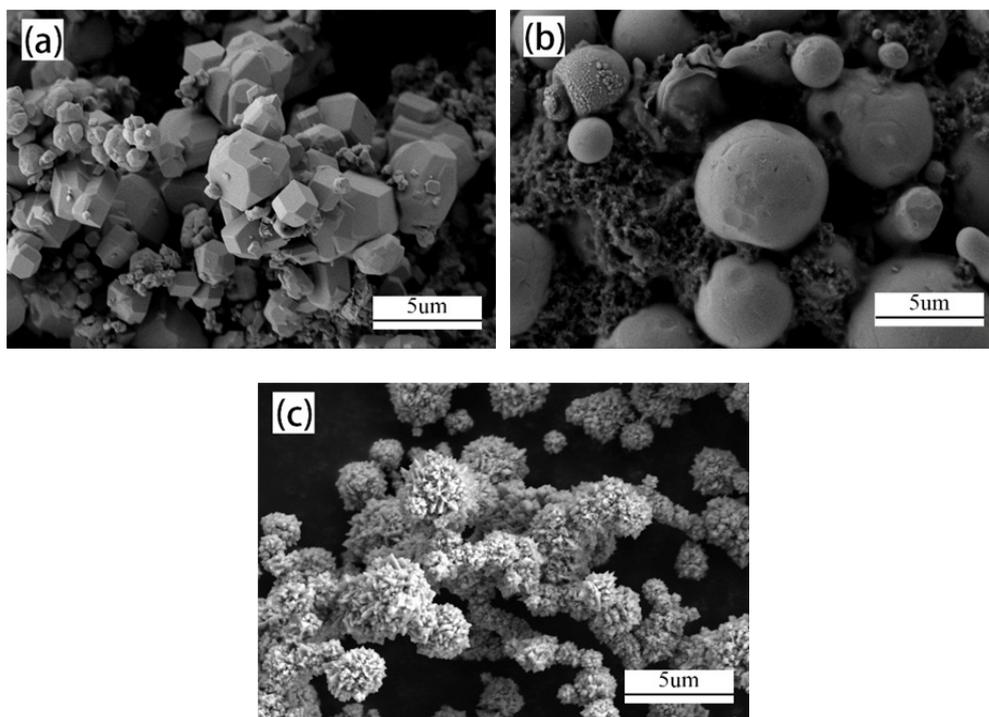


图 1 原始粉末形貌 (a) 钨粉 (b) 铜粉 (c) 镍粉

Fig.1 SEM image of original powder (a) tungsten (b) copper (c) nickel

采用扫描电子显微镜(Gemini SEM 300)观察 W-Cu 复合材料显微组织形貌; 采用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE A25)分析 W-Cu 复合材料物相成分; 采用半自动显微维氏硬度计(401MVD)测量 W-Cu 复合材料维氏硬度, 试验载荷为 200g, 加载速度:0.05mm/s, 保压时间 20s; 采用激光导热分析仪(LFA 457)测量 W-Cu 复合材料热导率, 根据设备要求制备直径 12.7mm, 高度为 2mm 的圆片形试样, 分别在室温, 200°C , 400°C , 600°C 下测量试样的热导率; 采用热膨胀分析仪(NETZSCH DIL402 C)测量 W-Cu 复合材料热膨胀系数, 根据设备要求制备直径 5mm, 高度为 20mm 的圆柱形试样, 由室温加热至 600°C 测量试样的热膨胀系数; 采用阿基米德排水法计算试样密度变化。

2. 结果与分析

2.1 Ni 含量对 W-Cu 复合材料显微组织的影响

图 2 为添加不同质量分数 Ni 元素的 W-Cu 复合材料显微组织, 图中较亮区域为 W, 较暗区域为 Cu 或 Cu-Ni 相。由图 2(a)可以看出, 当 W-Cu 复合材料中没有添加 Ni 元素时, 材料组织中存在大量团聚, 由于 W 颗粒团聚后形成闭合孔隙, 使得液相 Cu 无法有效填充孔隙并形成 Cu 池, 导致 W-Cu 组织分布不均匀, 降低 W-Cu 复合材料致密度和性能。由图 2 (b)可以看出, 当 W-Cu 复合材料中加入 Ni 元素后, 由于 W 和 Cu 界面间润湿角降低, W

颗粒重排情况良好，液相 Cu 开始流入团聚的 W 颗粒中，Cu 池减少，W-Cu 复合材料组织更加均匀。从图 2(c)-2(e)可以看出，随着 Ni 含量增加，W 颗粒的晶粒尺寸增大，颗粒间的间距减少，相互接触增多，复合材料孔隙减少。这是由于 Ni 溶于 Cu 中生成 Cu-Ni 相，改善了 W 和 Cu 界面之间的润湿角，提高了液相 Cu 在 W 颗粒间的流动性，有助于液相 Cu 的扩散，减少了 W 颗粒的聚集。随着 W 颗粒重排，液相 Cu 分布更加均匀，有助于液相 Cu 形成良好网状结构。图 2 (e) 中，当 Ni 含量为 5% 时，W-Cu 界面在 Ni 元素作用下润湿角得到改善，铜相形成了连续网状结构，W-Cu 组织分布非常均匀。

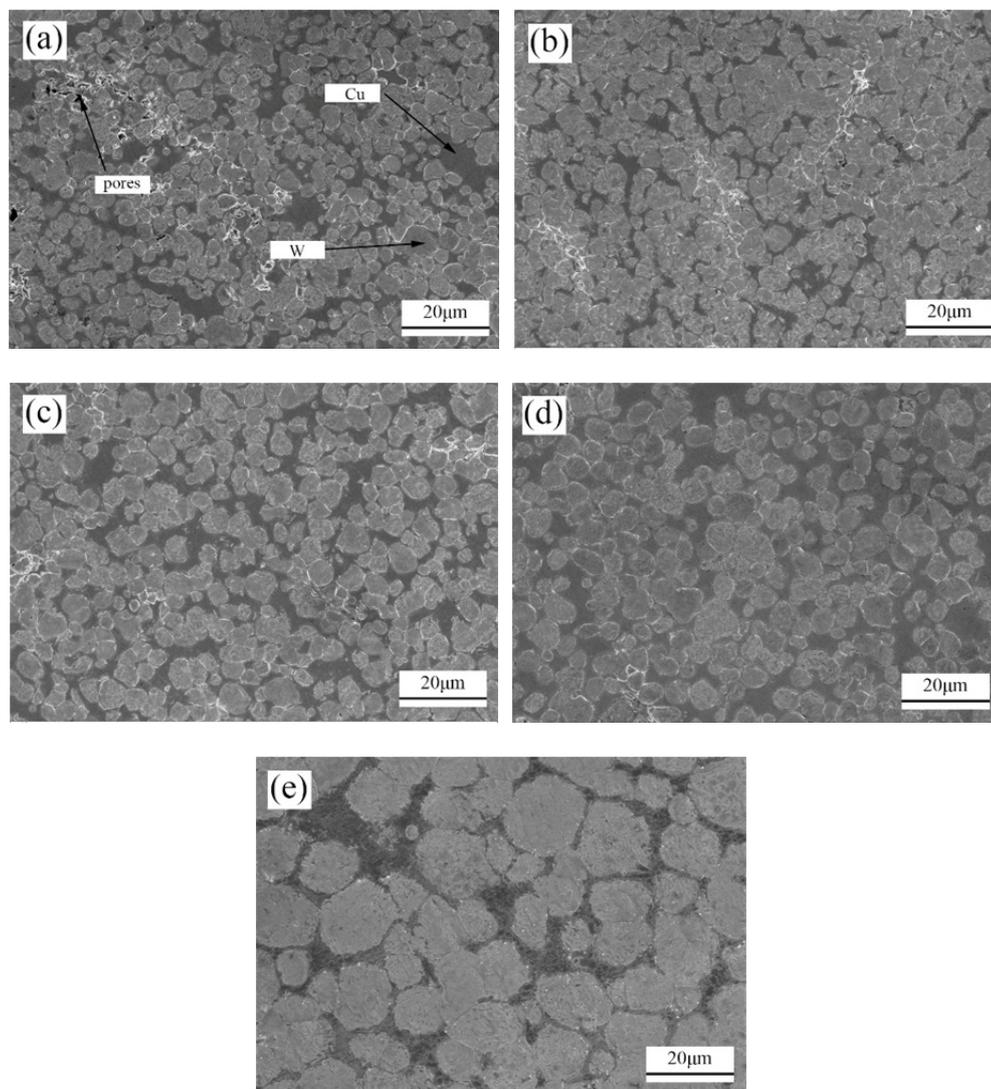


图 2 1400℃添加不同含量 Ni 元素的 W-Cu 复合材料扫描电镜图像

(a)0%Ni(b)0.5%Ni(c)1%Ni(d)2%Ni(e)5%Ni

Fig. 2 SEM image of W-Cu alloy with different Ni content at 1400 °C

(a) 0% Ni (b) 0.5% Ni (c) 1% Ni (d) 2% Ni (e) 5% Ni

图 3 为 W-Cu 复合材料和 W-Cu-5%Ni 复合材料 X 射线衍射图谱。从图 3 (a) 中可以清楚识别出 W 峰和 Cu 峰。随着 Ni 元素加入，由于 Ni 与 Cu 可以形成无限固溶体，且 Ni 元素的晶格常数小于 Cu 元素的晶格常数，所以图 3 (b) 中 Cu 衍射峰向高角度移动且更加尖锐。因此，W-Cu-5%Ni 复合材料具有均匀组织与 Cu 和 Ni 的固溶体密切相关。图 4 显示了 W-Cu-5%Ni 复合材料的 EDS 结果。由图 4 可以看出 W 颗粒重排后分布非常紧密，Cu 相将 W 颗粒包裹且形成均匀的网状结构，Ni 相 EDS 图像与 Cu 相重合，说明 Ni 元素全部溶入

Cu 相中，组织分布更加均匀。

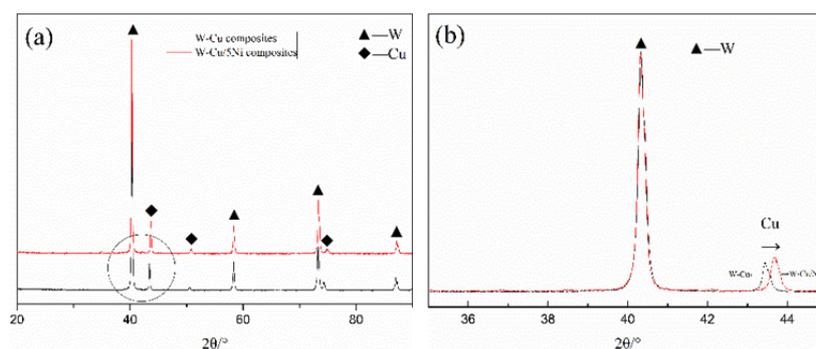


图3 W-Cu 复合材料和 W-Cu-5%Ni 复合材料 XRD 图 (a) 20°-90° (b) 35°-45°
Fig. 3 XRD pattern of W-Cu composite and W-Cu-5%Ni composite
(a) 20°-90°(b) 35°-45°

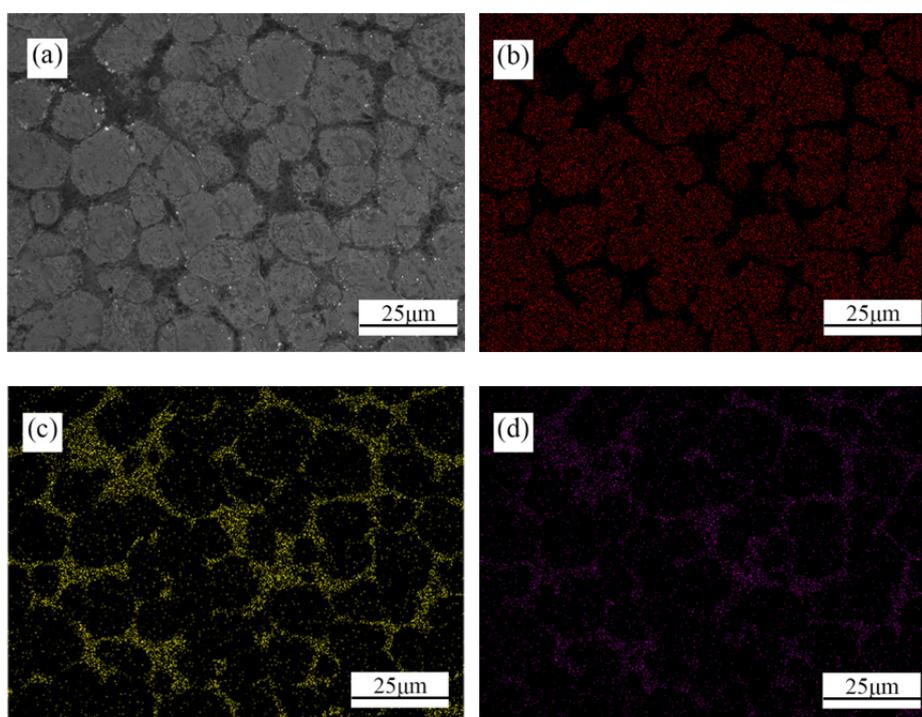


图4 W-Cu-5%Ni 复合材料 EDS 图 (a) SEM (b) W (c) Cu (d) Ni
Fig. 4 EDS of W-Cu-5%Ni composites (a) SEM (b) W (c) Cu (d) Ni

2.2 Ni 含量对 W-Cu 复合材料性能的影响

图 5 为不同 Ni 含量试样的致密度与硬度测量结果。从图 5 中可以看出，W-Cu 复合材料致密度与硬度随着 Ni 含量增加逐渐上升，不含 Ni 时复合材料致密度仅为 83.91%，当 Ni 含量为 5%时可达到 95.59%。这说明 Ni 含量的提高一定程度上可以提升 W-Cu 复合材料致密度。这是因为随着 Ni 含量增加，W 和 Cu 界面间润湿角减少，在液相 Cu 表面张力作用下，W 颗粒向更加紧凑的方向移动，使复合材料中孔隙尺寸和数量迅速减少，毛细管力增大，在强烈毛细管力作用下促使液相 Cu 迅速分散，形成均匀组织结构，所以致密度急剧上升。W-Cu 复合材料的硬度随着 Ni 含量逐渐提高由 229HV 上升至 304HV，相较不含 Ni 元素提高了约 32.8%，这说明 Ni 元素对 W-Cu 复合材料的硬度有较大提升作用。Ni 元素对 W-Cu 复合材料硬度的提升可以归结于致密度的提高和 Ni 元素对 Cu 相的固溶强化作用。W-Cu 复

合材料中加入 Ni 元素后，一方面来说，提高了 W-Cu 复合材料致密度，促进复合材料形成更加均匀的组织结构。另一方面，Ni 元素会融入 Cu 相中，形成无限固溶体从而造成晶格畸变，进一步提高 W-Cu 复合材料的强度。

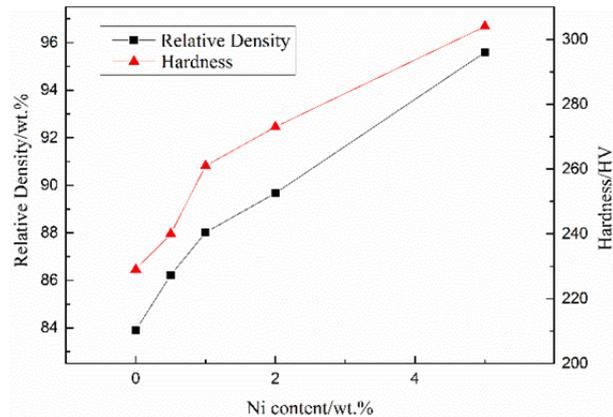


图 5 不同 Ni 含量 W-Cu 复合材料的致密度与硬度

Fig. 5 Density and hardness of W-Cu composites with different Ni contents

图 6 为不同 Ni 含量 W-Cu 复合材料热导率变化图，从图 6 中可以看出 Ni 元素对 W-Cu 复合材料热导率有较大影响，随着 Ni 含量增高 W-Cu 复合材料热导率不断降低，当 Ni 元素含量达到 5% 时，室温下 W-Cu 复合材料的热导率由 160.34W/(m*K) 减少至 97.35W/(m*K)，相较不含 Ni 元素降低了约 39.3%。W-Cu 复合材料中的导热表现为 W 颗粒被液相 Cu 包覆后 Cu 相形成了网状结构，自由电子通过在 Cu 相中运动来传热。当 W-Cu 复合材料中加入 Ni 元素后，Ni 元素融入 Cu 相中构成无限固溶体，促进复合材料逐渐形成均匀的网状结构，然而 Ni 元素的加入同时会使网状结构中晶格畸变程度提高，对内部自由电子运动起到阻碍作用，并且 Ni 元素的存在对电子运动的阻碍作用大于网状结构对电子运动的促进作用，因此随着 Ni 含量增高 W-Cu 复合材料热导率会降低。

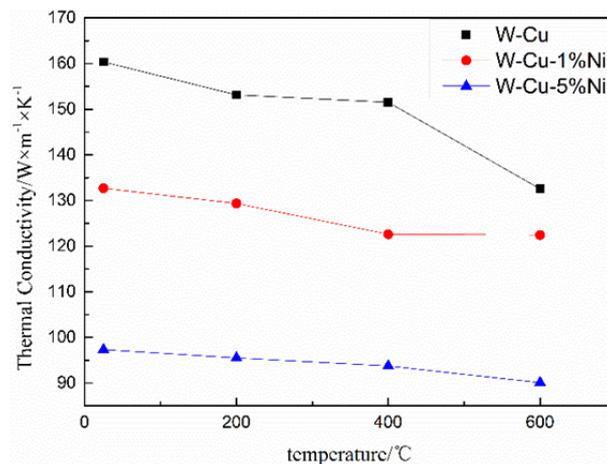


图 6 不同 Ni 含量的 W-Cu 复合材料的热导率

Fig.6 Thermal conductivity of W-Cu composites with different Ni contents

不同 Ni 含量 W-Cu 复合材料热膨胀系数如图 7 所示，从图 7 中可以看出，当 Ni 含量提高后 W-Cu 复合材料热膨胀系数会减少，W-Cu 复合材料的热膨胀系数随着温度升高而不断增大。先前的研究表明，热膨胀系数受复合材料相对密度和组分的影响。当 W-Cu 复合材料中不含 Ni 时，在组织中会存在许多孔洞，从而增加 W-Cu 复合材料的热膨胀系数，此时孔洞是影响 W-Cu 复合材料热膨胀系数的主要因素。将 Ni 添加到 W-Cu 复合材料中后，相对密度增加，导致复合材料中的孔洞减少。当 Ni 含量达到 5% 时，复合材料致密度较高，此

时成分是影响复合材料热膨胀系数的主要因素。随着 Ni 元素不断固溶到 Cu 相中，Cu 相中晶格畸变增加，导致 Ni、Cu 两相间的相互结合力逐渐增加，复合材料受热后颗粒震动幅度减少，同时 Ni 元素的热膨胀系数也小于 Cu 相的热膨胀系数，所以宏观上表现为热膨胀系数减少。因此，当 W-Cu 复合材料的相对密度较低时，复合材料孔隙中的缺陷会导致热膨胀系数增加；当 W-Cu 复合材料相对密度较高时，热膨胀系数由复合材料的成分决定，这与 Ping an Chen^[27]研究结果相似。

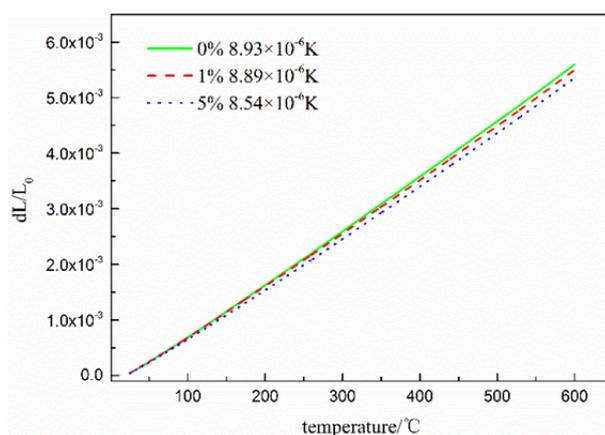


图 7 不同 Ni 含量的 W-Cu 复合材料的热膨胀系数

Fig. 7 Thermal expansion coefficient of W-Cu composites with different Ni contents

3 结论

在本次的实验中，我们采用机械球磨法结合活化液相烧结法制备了不同 Ni 元素含量的 W-Cu-Ni 复合材料。通过 SEM 观察及分析方法，研究了在添加不同含量的 Ni 元素下复合材料的组织形貌及其结构的演变规律，分析了 Ni 元素含量对 W-Cu 复合材料的物理性能和热性能的影响规律。研究结果如下：

1. 利用机械球磨法结合液相烧结法可以制备出一种具有均匀的组织结构和良好力学性能的 W-Cu 复合材料。通过对比研究得出当复合材料中 Ni 元素添加量为 5% 时，W-Cu 复合材料组织最为均匀，致密度能够达到 95.59%。
2. 活化液相烧结过程中 Ni 元素通过融入 Cu 相中来调整 W-Cu 界面间润湿角，促进液相 Cu 形成连续的网状结构，进而使 W-Cu 复合材料组织均匀，这表明 Ni 元素对复合材料的界面组织有积极作用。
3. 随着 Ni 元素含量增加，W-Cu 复合材料密度由 83.91% 增加到 95.59%，硬度由 229HV 提高至 304HV，各个温度下热导率均有所减少，热膨胀系数由 $8.93 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 减少至 $8.54 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

参考文献：

- [1] LIN D, HAN J S, KWON Y S, HA S, BOLLINA R, PARK S J. High-temperature compression behavior of W-10 wt.%Cu composite[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2015, 53:87-91.
- [2] ZHOU Qiang, CHEN Peng-wan. Fabrication of W-Cu composite by shock consolidation of Cu-coated W powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 657:215-223.
- [3] SHI Xiao-liang, YANG Hua, WANG Sheng, SHAO Gang-qin, DUAN Xing-long, XIONG Zhen, WANG Tian-guo. Characterization of W-20Cu ultrafine composite powder prepared by spray drying and calcining-continuous reduction technology[J]. Materials Chemistry & Physics, 2007, 104(2-3):235-239.

- [4] JOHNSON J L, PARK S J, KWON Y S, GERMAN R M. The Effects of Composition and Microstructure on the Thermal Conductivity of Liquid-Phase-Sintered W-Cu[J]. *Metallurgical & Materials Transactions. Part A*, 2010, 41(7):1871-1871.
- [5] HAMIDI A G, ARABI H, RASTEGARI S. Tungsten-copper composite production by activated sintering and infiltration[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2011, 29(4):538-541.
- [6] 姜国圣, 王志法, 何平, 陈德欣. W-15Cu 电子封装材料导热性能的研究[J]. *粉末冶金技术*, 2009, 27(6):438-441.
JIANG Guo-sheng, WANG Zhi-fa, HE Ping, CHEN De-xin. The reasearch on the property of thermal conductivity of W-15Cu heat sink[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2009.
- [7] ZHOU Zhang-jian, DU Juan, SONG Shu-xiang, ZHONG Zhi-hong, GE Chang-chun. Microstructural characterization of W/Cu functionally graded materials produced by a one-step resistance sintering method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 428(1-2):0-150.
- [8] PINTSUK G, SMID I, DORING J E, HOHENAUER W, LINKE J. Fabrication and characterization of vacuum plasma sprayed W/Cu-composites for extreme thermal conditions[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(1):30-39.
- [9] MANESHIAN M H, SIMCHI A. Solid state and liquid phase sintering of mechanically activated W-20 wt.% Cu powder mixture[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, 463(1-2):0-159.
- [10] DORE F, MARTIN C L, ALLIBERT C H. Apparent viscosity of W-Cu powder compacts during sintering[J]. *Materials Science & Engineering A (Structural Materials; Properties, Microstructure and Processing)*, 2004, 383(2):390-398.
- [11] KINGERY W D, NARASIMHAN M D. Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. II. Experimental[J]. *Journal of Applied Physics*, 30(3):307.
- [12] BOLLINA R, GERMAN R M. Heating rate effects on microstructural properties of liquid phase sintered tungsten heavy alloys[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2004, 22(2-3):117-127.
- [13] HWANG K S, HUANG H S. Identification of the segregation layer and its effects on the activated sintering and ductility of Ni-doped molybdenum[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(13):3915-3926.
- [14] 刘舒, 谢敬佩, 马窦琴, 王凤梅, 王爱琴, 李继文, 王文焱, 孙浩亮, 王维, 程光耀. 纳米钨铜复合粉末的制备及其烧结行为研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2014(5):34-38.
LIU Shu, XIE Jing-pei, MA Dou-qin, WANG Feng-mei, WANG Ai-qin, LI Ji-wen, WANG Wen-yi, SUN Hao-liang, WANG Wei, CHENG Guang-yao. Preparation and Sintering Behavior of Nanometer Tungsten Copper Composite Powder [J]. *Rare Metals and Cemented Carbide*, 2014 (5): 34-38.
- [15] 王德志, 张宇晴, 段柏华. 微波快速熔渗制备钨铜复合材料[J]. *有色金属科学与工程*, 2018, 47(03):15-20.
WANG De-zhi, ZHANG Yu-qing, DUAN Bai-hua. Molybdenum-copper composites prepared by microwave infiltration [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2018, 47 (03): 15-20
- [16] DONG Long-long, AHANGARKANI M, CHEN Wen-ge, ZHANG Yu-sheng. Recent progress in development of tungsten-copper composites: Fabrication, modification and applications[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2018, 75: 30-42.
- [17] ZHENG Ling-ling, LIU Jin-xu, LI Shu-kui, WANG Guo-hui, GUO Wen-qi. Investigation on preparation and mechanical properties of W-Cu-Zn alloy with low W-W contiguity and high ductility[J]. *Materials & Design*, 2015, 86:297-304.
- [18] QIU Wen-ting, PANG Yong, XIAO Zhu, LI Zhou. Preparation of W-Cu alloy with high density and ultrafine grains by mechanical alloying and high pressure sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals and*

Hard Materials, 2016, 61:91-97.

- [19] LI Zhi-gang, JIA Cheng-chang, SUN Lan, HE Yun-tao, FAN Shi-min. Pressure sintering of W-15wt.%Cu alloys prepared by mechanical alloying as a subsequent densification treatment method[J]. Rare Matels, 2006, 25(2):124-128.
- [20] 刘 舒, 谢敬佩, 李继文, 孙浩亮, 王爱琴, 马窦琴, 王凤梅. 退火工艺对 W-20%Cu 复合材料组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(4):34-38.
LIU Shu, XIE Jing-pei, LI Ji-wen, SUN Hao-liang, WANG Ai-qin, MA Dou-qin, WANG Feng-mei. Effect of annealing process on microstructure and properties of W-20% Cu composites [J]. Journal of Materials and Heat Treatment, 2015, 36 (4): 34- 38.
- [21] JOHNSON J L, GERMAN R M. Phase equilibria effects on the enhanced liquid phase sintering of tungsten-copper[J]. Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials, Science), 1993, 24(11):2369-2377.
- [22] LI Yuan, ZHANG Jian, LUO Guo-qiang, SHEN Qiang, ZHANG Lian-meng. Densification and properties investigation of W-Cu composites prepared by electroless-plating and activated sintering[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 71:255-261.
- [23] 杨晓红, 范志康, 梁淑华, 肖 鹏. Fe 元素对 Cu / W 间润湿行为和界面特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009(1): .
YANG Xiao-hong, FAN Zhi-kang, LIANG Shu-hua, XIAO Peng. Effect of Fe Element on Wetting Behavior and Interface Characteristics between Cu/W[J]. Journal of Chinese Nonferrous Metals, 2009 (1) :.
- [24] 孙德国, 肖 鹏, 梁淑华, 范志康. 元素 Co 对 Cu/W 间润湿性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(12):2134-2138.
SUN De-guo, XIAO Peng, LIANG Shu-hua, FAN Zhi-kang. Effect of element Co on wettability between Cu/W[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37 (12): 2134-2138.
- [25] CHEN Ping-an, LUO Guo-qiang, SHEN Qiang, LI Mei-juan, ZHANG Lian-meng. Thermal and electrical properties of W–Cu composite produced by activated sintering[J]. Materials & Design, 2013, 46:101-105.