

钨铜复合材料致密化问题和方法^{*}

蔡一湘^{**}

刘伯武

(广州有色金属研究院,广州 510651)

摘要: 在常规溶渗、烧结条件下金属钨和铜之间互不溶解,浸润特性能差,使两种粉末复合的致密化过程进行相对困难。阐述了如何提高该系统致密化过程和速度,弱化致密化条件,获得均匀弥散且两相分别连续分布的组织结构,并实现对成分和尺寸的准确控制。结合各类应用的性能要求,对钨铜复合材料致密化的各种方法进行分析 and 讨论,试图为选择高性能钨铜复合材料加工方法提供依据。

关键词: 钨铜假合金;致密化问题;致密化方法

1 前言

金属钨和铜之间的互不溶解特性,使其只能形成假合金(pseudo-alloy)。两元素之间的这种弱交互作用使它们在复合之后易呈现两元素本征物理性能的特定组合,从而可灵活且准确地设计其成分和性能,并获得广泛的应用。

高导电铜和强抗弧蚀钨的复合材料具有优良的抗电弧烧蚀特性,成为电触头和电极的主要材料;两金属高导热和高温强度的结合使材料呈良好的抗热震、抗烧蚀和高温气蚀特性,成功地用于3000℃以上、气速高达1000m/s、且经受固体颗粒冲刷的火箭喷嘴上;将高导热铜和低膨胀钨结合,可在 $(5.6 \sim 10) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 范围内调整材料的热膨胀系数(CTE),且获得100~240W/m·K的热导特性,实现与半导体硅、砷化镓、氧化铝和氧化铍的良好的匹配封接,作为CPU、IC、固态微波管等高气密性封装的热沉基片。

随着高新技术的不断发展,对钨铜复合

材料性能的要求远高于一般钨铜触头材料的性能水平。例如,高强度和高气密性要求接近全致密的相对密度($>98\%$);特定的物理性能要求严格控制成分和结构形态;复杂形状部件的接近成品形状成形,特别是PIM技术的应用,要求严格控制尺寸及变形。上述特性常集中反映在同一应用需求之内。传统的熔渗烧结和简单的液相烧结已难于满足此种要求,因此,许多新的复合加工技术得到发展。

本文试图通过对钨铜复合材料致密化过程存在的问题进行分析,结合应用中不同性能要求,对近期发展的钨铜复合材料加工方法的优劣进行讨论,为高性能钨铜复合材料加工方法选择提供依据。

2 致密化过程问题

在常规溶渗、烧结条件下钨铜金属之间互不相溶及低浸润性的特点,使两种粉末致密化过程进行比较困难,难于达到高致密化

^{*} 国防科研重点项目

^{**} 蔡一湘,硕士,高级工程师,国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心常务副主任,主要从事粉末冶金材料及工艺技术研究,发表论文近20篇

收稿日期:1999-01-26

程度和期望的组织结构。仅依靠提高压力和烧结温度,虽有助于提高最终密度,但也给工艺条件执行和综合性能保证带来不少问题,归纳起来有如下三个方面:

2.1 致密化程度与速度

致密化问题,实际上是致密化程度、速度和条件问题。一般用相对密度表示致密化程度,应用中普遍要求相对密度大于 98%。另一方面是寻求在合理的致密化条件下提高致密化速度,一般用致密化系数表示:

$$\xi = \frac{d_s - d_g}{d_{th} - d_g}$$

式中 d_g 、 d_s 、 d_{th} 分别为生坯、烧结坯和理论密度。

金属粉末烧结机理的研究表明,要达到高致密化程度需具备的基本条件是:

- 固相可部分溶解在液相中;
- 固相与液相接触角应为零;
- 单靠颗粒重排的液相至少需大于 35%。

对钨铜系统而言,在常规溶渗、烧结条件下,二相相互浸润性较差,钨在液相铜中几乎不溶解(10^{-5} atm%, 于 1200℃ 下),在液相烧结致密化过程中无法发生溶解沉淀和颗粒形状圆化等物质迁移机制,仅依靠在液相作用下的颗粒重排。因此,致密化速度缓慢,致密化程度低。常规熔渗烧结和简单的液相烧结无法满足 98% 相对密度要求。通过增加成形压力来提高生坯密度,可达到提高最终密度的目的,但仅在一定压力范围有效且作用有限,不适当地提高压力易引起压坯分层和模具损耗等问题。另一方法就是增加烧结温度直到 1400~1500℃,密度可明显提高,但显然对烧结条件要求苛刻,并且高温下尺寸变形严重,液相铜过分溢出使成分发生偏移。

显然,只有通过缩短粉末颗粒间物质输送距离,提高系统烧结活性,才有可能提高致密化程度和速度,减弱致密化所需的条件。

2.2 均匀性分布和特征结构

研究表明^[1],作为热控制(thermal management)用途的钨铜复合材料的理想组织结构应高度致密,弥散均匀的钨颗粒形成连续骨架,凝固铜围绕钨颗粒间隙(包括间隙点和烧结颈侧隙),呈连续网络分布,如图 1 所示。形成的钨骨架决定 CTE(热膨胀系数)值主体变化,网络铜有利于 Tc(热导)的提高,是一种较理想的特征结构。

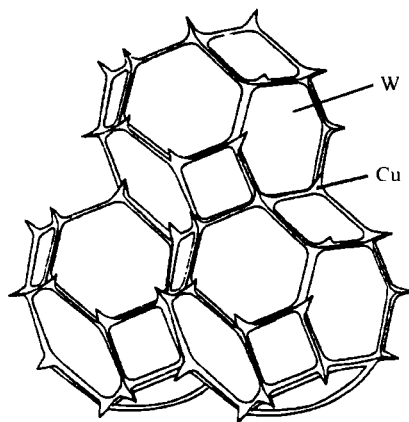


图 1 W-Cu 复合材料结构

烧结组织分布均匀性基本取决于两组元粉末的混合过程,混合的均匀程度一般用混合程度系数 M 判断:

$$M = \frac{S_c}{\bar{P}} \times 100$$

式中, S_c 为化学成分标准偏差, \bar{P} 为同一组元的平均成分。

烧结组织均匀化程度可用均匀性指数 HI 衡量

$$HI = \frac{S_H}{\bar{H}} \times 100$$

式中, S_H 为显微硬度的标准偏差, \bar{H} 为平均硬度值。

因此, M 和 HI 值愈小,其混合及组织均匀性程度愈高。

溶渗烧结时,液相铜仅靠钨骨架孔隙的毛细管作用渗入,铜凝固相分布粗大且不均匀。简单液相烧结时,在较低温度下低浸润

性使液相铜难均匀分布,高温烧结条件下钨颗粒会严重聚集长大,形成粗大不均匀组织。

显然,寻求超细粒度粉末、强化粉末混合状态,甚至采用化学沉淀包覆方法将两相预先均匀混合,才能获得均匀的分布组织和期望的特征结构。

2.3 成分及尺寸控制

钨铜系在熔渗烧结时,成分控制准确度不高,尽管采用精确渗铜计算,实际成分偏差仍然较大。而在高温液相烧结过程中,液相铜的下坠和溢出更易引起成分偏移,同时也给复杂形状部件的表面加工带来较大的困难。一般液相烧结的收缩率高达 15% ~ 20%,变形及尺寸精度控制远较固相烧结困难。这对直接制造复杂形状部件,尤其是采用 PIM 技术带来很大的麻烦。在实现致密化的同时,应确保成分和尺寸得到有效的控制,以利于直接用 PM 和 PIM 方法制造复杂形状钨铜部件。

采用成分补偿可对成分偏移进行修正,但很难保证稳定性。目前的研究表明,通过改善粉末活性状态,诸如选择超细粉末和高贮能状态粉末,在较低温的条件下获得快速致密化过程,可使铜溢出大大减少且稳定,变形和尺寸精度也明显提高。当然,如能在固相状态下烧结,对成分控制是最有利的。

液相烧结,尤其是高体积分数的液相烧结,变形及尺寸控制是相当困难的。一般而言,生坯密度分布均匀性有利于变形控制,高生坯密度的烧结收缩和变形减小。日本钨业分司的经验表明^[2],对 W-10Cu 系统,在成形压力大于 400MPa,生坯密度达 14.6g/cm³ 之上时,可获得稳定的尺寸控制。

有关液相烧结尺寸控制关系的研究表明^[3]:液相烧结坯的宏观变形与微观结构某些可测量参数有内在的联系,如溶解度,接触角、配位数、晶粒尺寸及固体的体积分数。钨铜系统具有低互溶性和高二面角,Anish 计算

表明,其三维晶粒邻接度 > 3 时可避免坍塌,且抵抗变形的临界固体体积分数为 0.2。显然,对于复杂部件仅要求不发生变形是不够的,更希望控制尺寸精度范围。与成分控制相似,在较低温度条件下获得高致密化速度和程度,尺寸控制精度可明显提高。在固相烧结状态对尺寸控制是最有利的。

3 致密化方法

3.1 活化烧结

合金液相烧结过程实质上分为固相烧结和液相烧结两部分。由于混合粉末之间的化学势驱动,大部分固相扩散致密化发生在加热过程。一旦液相形成,致密化过程主要依赖颗粒重排和溶解沉淀机制,以及颗粒形状的圆化和颗粒堆积。由于固相钨在液相铜中仅有极小溶解度,物质输送无法通过溶解沉淀和颗粒圆化方式进行。再加上钨铜之间浸润性差,使该系统很难实现致密化。显然,促进的因素就在于改善固态和液态烧结过程,活化烧结已被证实是有效方法。

对难熔金属钨、钼的固相活化烧结研究已证明,加入 Pd、Ni、Co、Fe 活化添加金属大大促进钨、钼相烧结的过程,其中 Ni、Pd 的作用比较显著。

在 W-Cu 系中,Co、Ni、Fe、Pd 也具有明显的活化烧结作用,但作用大小排序明显不同^[4],如图 2 所示。J. L. Johnson 从该系统多相平衡的角度进行了研究,认为 Ni、Pd 较多的溶解于 Cu,使 W 在液相中溶解度仅有少许增加。相反 Co 和 Fe 在 Cu 中溶解度有限,可与 W 在烧结温度时产生稳定的中间相,形成大量高扩散性界面层,促进固相 W 颗粒的烧结。研究证明随着添加量的增加,活化烧结特性提高,在 0.35% ~ 0.5% Fe 或 Co 时的密度、强度和硬度出现最佳值。但应该指出,活化剂的加入对热导性有较大的损害,不适于热控应用的材料^[5]。

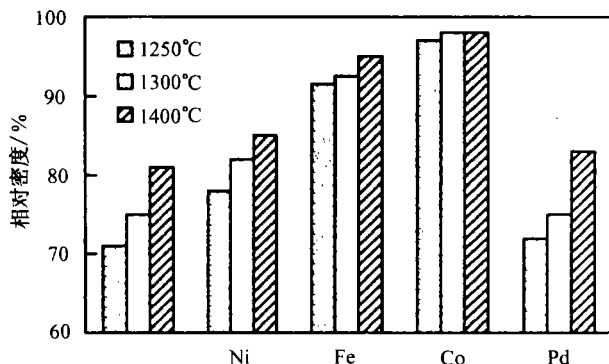


图2 加入质量分数为0.35%的活化剂对W-10Cu烧结密度的影响 1h,氢气气氛

3.2 氧化物粉末共还原烧结

单纯金属钨和铜的超细和弥散粉末的制造难度大,但该类金属氧化物粉末却极易达到超细弥散状态。采用该两种金属氧化物粉末共还原烧结,在固态和液相烧结过程中都呈现强烈的致密化效果。K. V. Sebastian^[6]用钨铜氧化物共还原粉末获得接近100%的相对密度,在高度弥散状态下,仅靠毛细管作用引起的颗粒重排也完全可以实现全致密化。

在粉末共还原处理中,采用了焙烧-还原方法(Calcine reducing)对 WO_3 (或 $\text{WO}_{2.9}$)和CuO的混合物先在空气中焙烧形成 CuWO_4 ,然后在 H_2 中还原。该粉末系统的成形和烧

结特性明显优于直接还原方法,相对密度可超过99%。有研究把此结果归因于 CuWO_4 在低温 H_2 中还原动力学过程优于 WO_3 和APT^[7]。在325~350°C, CuWO_4 被迅速还原成六方晶 WO_3 ,在铜存在的条件下,六方晶 WO_3 转变到 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 的起始温度明显降低,表明比直接还原形成的单斜晶 WO_3 反应活性大。在500°C即有 $\alpha\text{-W}$ 形成,500~700°C多相存在并各自反应,700~750°C反应速率明显加快。由于活性加大,反应温度降低,粉末更易超细弥散,从而具有良好的成形和烧结特性,如图3所示。

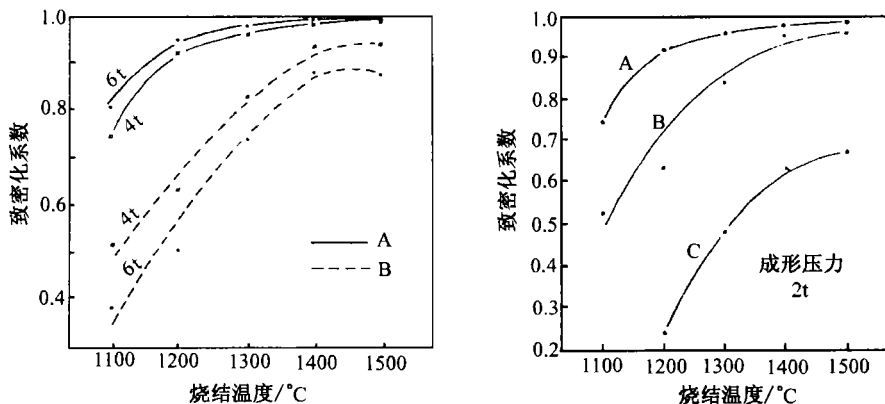


图3 致密化系数与压力和烧结温度的关系

A 单独还原 B 共还原 C 机械混合

实际上,这种粉末体系状态在固相烧结过程中就表现出极大的活性,在 850 ~ 1030℃ 烧结 2h,固相烧结也可获得 97 ~ 98% 相对密度。即使在液相烧结时,其固相烧结部分对致密化全过程的贡献的百分比大大提高。P.P. Skalahote 表明,经过焙烧处理,Cu 分布均匀程度增大,使(10 ~ 35)Cu/W 获得最大的致密化速率,烧结组织非常细密^[8]。

也有研究表明,氧化物共还原粉末在烧结到 1000 ~ 1030℃ 范围时,不会因为铜氢病

而产生鼓泡现象。

3.3 超细弥散粉末和高能球磨作用

与其他粉末冶金过程相似,粉末粒度和均匀性强烈影响 W - Cu 系统的烧结特性。BinYang^[10]和 In Hyung Moon^[11]分别对钨粉和铜粉粒度对致密化过程的影响进行了研究,结果都表明,减小两种粉末粒度,烧结特性提高,材料性能改善。图 4 为铜粉粒度对应致密化关系。

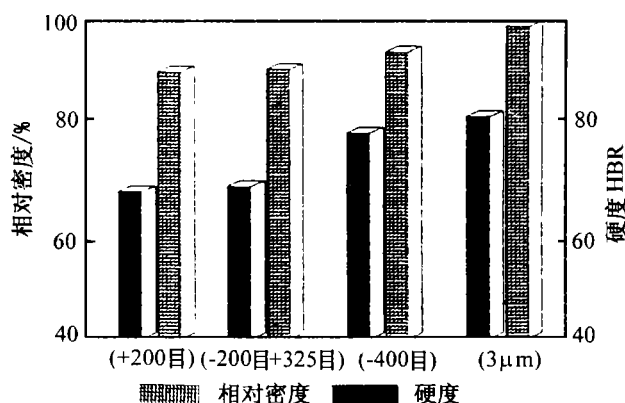


图 4 W - 30%Cu 合金不同粒度与烧结密度、硬度的关系 (1350℃ 烧结 1h)

受铜粉生产方法限制,很难获得超细粒度粉末。从 W、Cu 二相分布状态来看,超细 Cu 粉在钨颗粒周围分布可使 W 颗粒在 Cu 液相作用下重排距离缩短,从而强化了致密化过程。采用化学沉淀包覆在细钨颗粒外表,烧结时促进致密化,并更易形成凝固铜相均匀连续分布。Materials Innovation Inc^[12]推出的此类粉末已获得广泛的应用。

经过高能球磨方法处理后的粉末,通常会引入严重的晶格畸变、高密度缺陷和纳米级的精细结构,使粉末体系的热力学和动力学特征与常规固态反应不同,具有偏离平衡态的属性,包括:

(1)有效晶粒尺寸连续下降(衍射峰连续宽化)和峰位置移动,最后可能导致非晶合金的形成。

(2)反应组元 Bragg 衍射峰强度逐渐下降,非晶系的宽峰强度逐渐增强。

(3)先期形成的中间产物(金属间化合物)被进一步球磨后,导致中间产物非晶化。

总之,粉末在球磨过程经过反复形变、冷焊和撕裂处于极高的畸变储能状态,也形成交替的层状结构和超细显微结构,随着时间延长,各组元 X 射线衍射位置不变,强度减弱。Moon Hee Hong^[13]和 In Hyung Moon^[14]等的研究表明,经过高能球磨处理后的 W - Cu 粉末系显示出极大的烧结活性,仅在 1100℃、1h 烧结,相对密度可大于 96%。X 射线分析表明,球磨 50h,对低于 20% Cu, Cu 衍射峰消失,已不是单一分离相,而对于 30% Cu,随球磨时间增加,衍射峰明显宽化,表明畸变内能增加和晶粒细化。颗粒呈等轴

状,平均尺寸约 $3.2\mu\text{m}$,如图 5、图 6 所示。

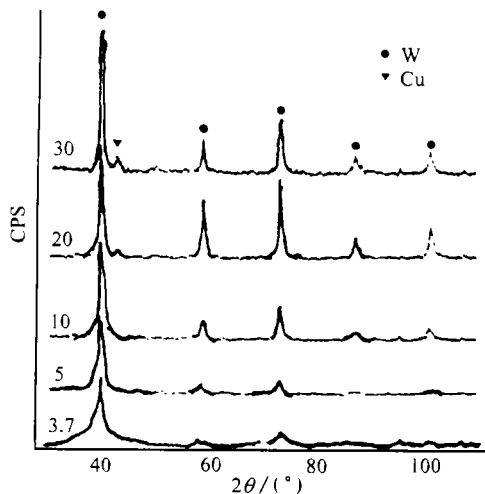


图 5 不同铜含量 W - Cu 粉末球磨 50 小时后衍射谱

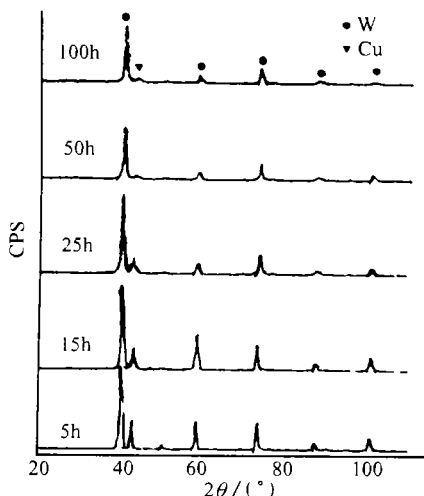


图 6 W - 30Cu 不同球磨时间的衍射谱

实际上,平衡条件下固溶度很小或互不固溶的元素,在高能球磨后有可能互溶甚至形成饱和固溶体,基于下列因素可作出一定的解释:

(1)球磨初期形成的高密度位错,其应力场提高了元素粉末的自由能,形成合金化主要驱动力。

(2)在高能球磨后形成的纳米晶具有高的晶界体积分数,晶界处储存大量过剩的热

熔。

(3)晶界面能量也是驱动合金化和使系统约束在单相亚稳定的重要因素。

(4)精细的复合层状结构,在进一步球磨时断裂成小碎片,其尖端是有小至 1nm 曲率半径,其表面张力也可驱动原子固溶。

可以认为溶质原子固溶有两类形式,一为进入溶剂晶格,导致点阵常数变化;二为纳米晶溶剂提供的大量晶界,相当部分溶质原子偏聚在晶界,使处于晶界的原子丧失衍射特征,从而在 X 射线及电子衍射谱下呈单相结构。显然,此时溶质与溶剂的原子并非处于最近邻状态,属于亚互溶状态。

上述理论分析,可以对高能球磨的特征现象作出一定的解释。至于烧结活性提高的原因,在大部分研究中还包括球磨杂质的引入,尤其是铁对烧结活性的帮助。对追求高导热性导电性的用途而言,杂质的带入会严重影响其性能,这一点应给予充分的考虑。

3.4 烧结后成形加工

如前所述,残余孔隙的存在对某些物理和力学性能有着致命的影响。在许多高需求的应用场合,要求全致密的 W - Cu 复合材料。这种要求在一次成形烧结过程中很难得以满足。因此进一步采用烧结后的二次加工技术,其工艺和性能及组织特征是人们颇感兴趣的问题。

采用复压复烧和 HIP 等方法进一步提高 W - Cu 复合材料密度,已被证实为有效的方法,但工艺成本和生产效率受到限制,组织形态未有明显变化。

采用锤锻或冷、热轧制方法对 W - Cu 复合材料二次加工,可极大地提高材料的密度,获得小于 $5\mu\text{m}$ 的晶粒结构使其具有较高的力学性能,且在高温下可以保持。但是在高钨含量时,变形加工就相当困难。已有研究表明^[16]: (20% ~ 27%) Cu - W 合金延展性低,加工极为困难。而对 40% Cu - W 合金可以连续加工成各种板、棒,并可方便地进一步

加工成薄板和线材。在 Cu 再结晶温度之上加工 W - 40Cu 复合材料线材, 可达 1100MPa 抗拉强度, 即使在 1000℃ 下退火, 仅微弱降低抗拉强度和硬度。面收缩率达 50% 左右时, W 晶粒沿加工方向延长。

4 结束语

在常规溶渗、烧结条件下, 金属钨和铜粉末复合的致密化过程受两种金属间互不溶解和低浸润特性影响, 其致密化速度和程度、组织结构分布和成分及尺寸的控制是该复合材料致密化过程的关键问题。采用活化烧结, 氧化物粉末共还原烧结, 选择超细弥散粉末体系, 采用高能球磨处理方法均可有效地加速致密化过程, 提高致密化程度, 获得弥散分布的两相分别连续结构, 并且在较低温度下烧结, 使成分和尺寸获得有效的控制。但是杂质的加入, 对导电、导热特性是有害的。二次成形和加工是进一步提高致密度的方法, 但必须有足够的铜含量才可进行延展性加

工。

参考文献

- 1 R. M. German. Meta. Trans, Vol. 24A:1745.
- 2 Sinji Gotoh et al. MPR, 1997(4):28.
- 3 Anish Vpadhyaya et al. Proceedings of the 14th Inter Plansee Seminar, Vol.2 1997(2):68.
- 4 J. L. Johnson et al. Meta, Trans., Vol. 24A:2369.
- 5 J. L. Johnson et al. Adv. in PM², 1994:201.
- 6 K. V. Sebastian. Inter. J of PM & PT, 15(1):45.
- 7 Qian ChongLiang. Proceedings of the 13th Inter Plansee Seminar, 1993(1):461.
- 8 P. P. Skalahote, Soviet, PM, 1984(1):19.
- 9 Anish Vpadhyaya. Inter J of PM, 1998, 34(2):43.
- 10 Bin Yang et al., Adv. in PM², 1993(2):203.
- 11 IN - Hyung Moon et al. Adv. in PM², 1996:19 - 149.
- 12 D. S. Lashmore private communication.
- 13 Moon - Hee Hong et al. Proceedings of the 13th Inter Plansee Seminar, Vol. 1. 1993(1):451
- 14 In - Hgung Moon et al. Proceedings of the 14th Inter Plansee Seminar, 1997(1):16
- 15 吴平强等. 材料导报, 1997, 11(6):20
- 16 E. K. Ohriner. Adv in PM², 1996:16 ~ 35.

PORBLEMS & SOLUTIONS IN DENSIFICATION OF W - Cu COMPOSITE

Cai Yixiang Liu Bowu

(Guangzhou Institute of Non - ferrous Metals, Guangzhou 510651)

Abstract: It is rather difficult to densify W - Cu powders composite, due to the insolubility and poor wetting property between W and Cu. This paper will analyze and discuss several methods for enhancing densification, having regard to the performance requirement in application. Effort to establish foundation for producing W - Cu composite with high performance is given.

Key words: tungstem - copper pscudo - alloy; densification problem; densification methods