



# 细晶钨铜复合材料制备工艺的研究<sup>\*</sup>

范景莲<sup>\*\*</sup> 刘 军 严德剑 黄伯云

(中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

**摘 要:** 将 W-20%Cu 混合粉末在行星式高能球磨机中机械合金化(MA)。经过一定时间球磨后可以得到 W 晶块尺寸 30 nm 左右的纳米粉末。测定了粉末晶粒尺寸、粉末的粒度、比表面、松装密度和振实密度等性能。粉末的晶块尺寸用 XRD 分析得出。研究了 MA W-20%Cu 粉末烧结后的显微组织。研究表明,球磨后粉末在 1200~1300℃ 下烧结即可达到近全致密,相对密度在 99.5% 以上,拉伸强度达到 780MPa 以上,伸长率大于 3.5%,钨晶粒尺寸在 1~2μm 左右。

**关键词:** 机械合金化;钨-铜;细晶材料;烧结

## Study of process of fine-grained W-Cu composites

Fan Jinglian, Liu Jun, Yan Dejian, Huang Baiyun

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

**Abstract:** Elemental W-20%Cu powder mixtures were mechanically alloyed in a planetary high ball milling. After a certain time of high-energy ball milling, nanostructured W-Cu composite powder was obtained where W crystalline size about 30nm. Crystalline sizes of milled powder were analyzed by means of XRD. Meanwhile the powder characterization such as particle size, distribution, apparent density and tap density of MA-ed powder were examined. The green part from the nanostructured powder was then sintered at 1200~1300 °C. The relative density of the sample is higher than 99.5%, tensile strength is higher than 780MPa, elongation of the samples higher than 3.5% and tungsten grain is about 1~2μm.

**Key words:** mechanical alloying; W-Cu; nanocrystalline powder; sintering

### 1 前言

W-Cu 复合材料具有高的硬度、良好的导热性、导电性和小的热膨胀系数,广泛用作电接触材料和电极材料。随着微电子技术的发展,在大规模集成电路和大功率微波器件中,W-Cu 复合材料用作基片、连接件和散热元件等电子封装材料和热沉材料具有更广泛的用途<sup>[1]</sup>。应用于微电子技术的钨铜材料,要求具有很高的性能:致密度高,漏气率低,导电、导热性能优良,散热性良好。众所周知,W 和 Cu 两者的熔点相差很大,两种金属元素互不相溶,W 和 Cu 组成的复合材料是一种典型的假合金<sup>[2]</sup>。通常情况下都是采用粉末冶金方法制备多

孔的钨坯料后进行浸渍,或者用混合粉末压制坯料后再进行液相烧结获得<sup>[3~6]</sup>。对于钨含量高的复合材料来说,后一种方法往往因为钨在液相铜中的不溶解而导致最终的多孔性,难以烧结致密,尤其在钨的体积分数超过 65%(即质量分数>80%)时最高相对密度一般仅为 92%~95%,由此导致复合材料的导电、导热性能低,漏气率高,难以满足现代微电子工业的要求。为了提高高钨含量的钨铜复合材料的烧结密度,很多研究人员采用了添加烧结助剂的方法进行活化烧结<sup>[7]</sup>,但是活化剂的加入对导热性有很大的损害,不适合于热控材料<sup>[8]</sup>。

机械合金化制备的纳米粉末由于具有一系列传

<sup>\*</sup> 湖南省科学技术重点基金项目(01JZY2057)

<sup>\*\*</sup> 范景莲,女,34岁,教授,一直从事钨基合金的研究和粉末冶金先进成形工艺与技术的研究。E-mail: fgl@mail.csu.edu.cn

统材料无法比拟的性能,如可以增大固溶度,可以使 W、Cu 等互不相溶的两种金属元素固溶,同时又大大细化复合粉末的粒度,提高烧结活性,降低烧结温度和提高烧结致密度。BinYang<sup>[9]</sup>和 Moon I H<sup>[10]</sup>分别对钨粉和铜粉粒度对致密化过程的影响进行了研究,结果表明,减小两种粉末的粒度,烧结性能提高,材料性能改善。同时 Moon Hee Hong<sup>[11]</sup>和 Sebastian K V<sup>[12]</sup>等的研究表明,经过高能球磨处理后的 W - Cu 粉末显示出极大的烧结活性,仅在 1100℃ 烧结 1h 就获得相对密度为 96% 的烧结样品。作者采用 MA 制备纳米晶 W - Cu 复合粉末,在 MA 过程中添加过程控制剂(PCA)控制粉末的团聚,得到了高度分散的纳米晶复合粉末。同时研究了球磨后粉末的烧结性能和显微组织。

## 2 试验

以 W 粉和电解铜粉(W 粉粒度为  $2.91\mu\text{m}$ , Cu 粉粒度为  $6.7\mu\text{m}$ ,纯度均大于 99%)为原料粉末,按 80%W - 20%Cu(质量百分数)的配比在 QM - 2SP16 型行星式高能球磨机中进行球磨。球料比为 10:1,球磨机转速为 150r/min,球磨过程中采用高纯 Ar 作为保护气氛,在机械合金化过程中添加低分子有机物作为过程控制剂,球磨时间分别为 20h 和 40h。

对 MA 粉末的晶粒尺寸和粉末粒度等性能进行检测。粉末显微组织采用 JSM - 5600LV 型扫描电镜观察,粉末晶粒尺寸采用日产 3014 - Z2 型 X 射线自动衍射仪分析,然后将 MA 纳米晶粉末采用模压工艺制取拉伸试样。压力大小为 5~10 MPa,保压时间为 3~5s。烧结在钼丝炉中进行,并同时以  $\text{H}_2$  作为烧结气氛,烧结时间为 2h。将烧结后的拉伸试样在万能力学试验机上检测试样的拉伸强度。采用排水法检测拉伸试样的密度,使用 Sartorius BS21S 型高精度电子分析天平称量,精度为 0.01mg。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 球磨粉末的性能

研究了球磨时间对粉末晶粒粒度的影响。分别取球磨 20 h 和 40 h 的粉末进行 X 射线分析。如图 1 所示,随着球磨时间的增加,衍射峰逐渐宽化,磨球的撞击和研磨使得粉末的晶粒尺寸逐步减小,W

的衍射峰变强,Cu 的衍射峰变弱。这说明已有少部分 Cu 扩散进入到 W 相中,形成 W(Cu)的过饱和固溶体。粉末的物理性能检测如表 1 所示,可以看出随着球磨时间的增加,粉末的松装密度、振实密度、费氏粒度都在降低,而比表面在升高。这说明了随着球磨时间的延长,粉末的粒度逐渐变小。

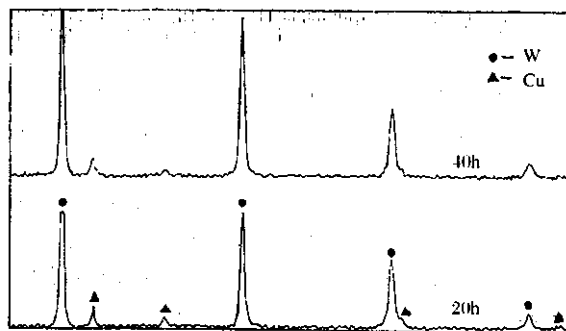


图 1 不同球磨时间粉末的 X 射线衍射图谱

表 1 不同球磨条件下粉末的特性

球磨条件	松装密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	振实密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	比表面 ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	费氏粒度 ( $\mu\text{m}$ )	晶粒尺寸 (nm)
湿 MA20h	1.50	3.26	0.89	0.43	29.2
湿 MA40h	1.08	2.44	1.53	0.24	27.1

### 3.2 烧结致密化

将不同球磨时间(分别为 20h 和 40h)的粉末用模压法压制标准拉伸试样,并分别在 1100、1200、1250、1300、1350、1400℃ 下烧结,各保温 2h。烧结后的试样在万能力学性能试验机上测试抗拉强度。

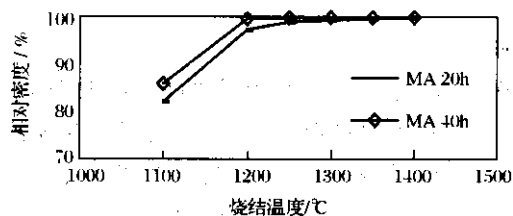


图 2 不同球磨时间的粉末烧结样品的相对密度随烧结温度的变化曲线

从图 2 中可以看出,经过 MA 的 W - Cu 粉在烧结温度为 1200℃ 时相对密度可达到 99.5% 以上,并且在 1100~1200℃ 之间迅速致密化。而传统 W - Cu 在 1400℃ 时,相对密度也只有 94%。这种差异主要是由于 W - Cu 原料混合粉经高能球磨后粉末的性质发生了很大的变化,在球磨中粉末不断的产生撕裂和焊合,从而导致晶粒内部形成了高密度的位错、孪晶、反向晶界,晶格发生了严重畸变。在球

磨过程中反复的冷焊－撕裂使得 W、Cu 粉末达到了原子级的混合,实现了合金化,并形成了过饱和固溶体<sup>[13,14]</sup>。在烧结过程中,这些都有利于致密化,它们能大大降低原子扩散的激活能,使晶界扩散增加,因而加速了致密化进程,降低了烧结温度。MA 粉末比普通 W－Cu 混合粉末的烧结温度要低得多。

3.3 烧结样品的力学性能

将烧结后的样品(湿 MA20h、湿 MA40h)在万能力学性能试验机上测试抗拉强度。MA W－Cu 粉末烧结体的抗拉力学性能如表 2 所示。

表 2 湿 MA 样品烧结性能

烧结温度 /℃	湿 MA20h			湿 MA40h		
	相对密度 /%	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	相对密度 /%	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%
1200	98.9	708.8	3.54	99.6	734.9	3.53
1250	99.3	739.0	3.53	99.8	730.8	3.55
1300	99.8	777.5	3.53	99.9	780.2	3.52

由表 2 可以看出,MA W－Cu 粉末在 1200～1300℃ 烧结时,相对密度在 99.5% 以上,具有良好的力学性能。与传统 W－Cu 复合材料相比,MA W－Cu 粉末烧结体的相对密度要高出很多,可接近全致密,而且具有很好的抗拉力学性能,如其抗拉强度

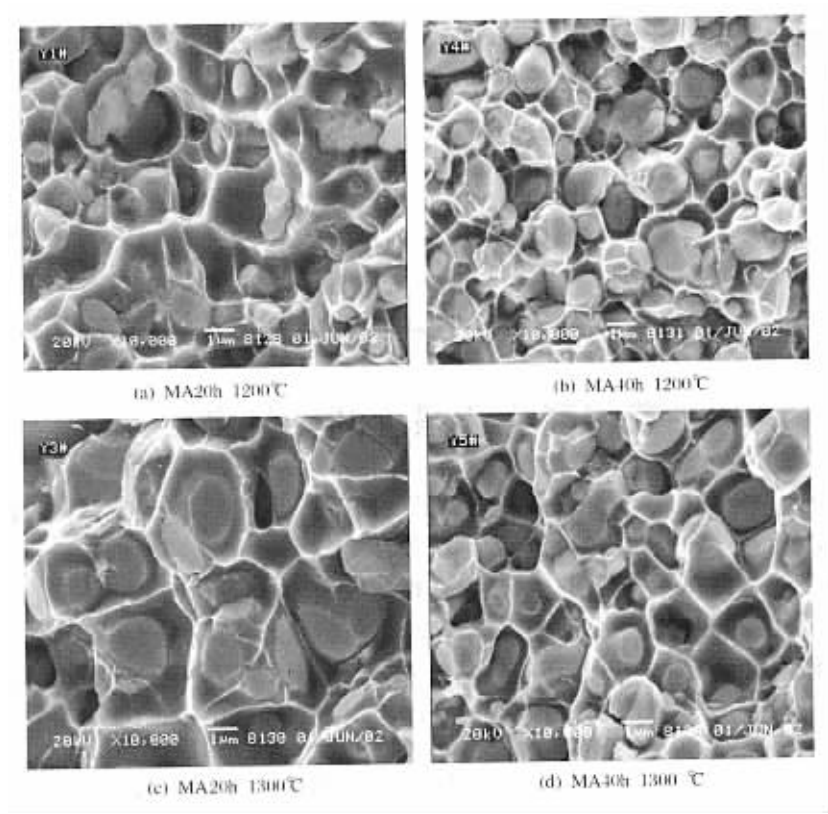


图 3 烧结样断面口形貌

可达到 780MPa,伸长率可达到 3.5% 左右,而这一力学性能在传统的 W-20%Cu 中是难以达到的。

3.4 烧结样品的显微组织特征

从图 3 中可看出,所有样品的断裂形式均为沿晶断裂,组织结构致密。图中清楚地显示了断裂面的晶粒分布情况:W 晶粒均匀分布于 Cu 相之中,且 W 晶粒大小为 1~2 $\mu\text{m}$ 。实验结果表明烧结温度对晶粒长大有较大影响,湿磨 40h 的 W－Cu 复合粉末在 1200℃ 时 W 晶粒尺寸为 1 $\mu\text{m}$  左右,而烧结温

度提高到 1300℃ 时 W 晶粒度长大到 2 $\mu\text{m}$  以上。

4 结论

- 1)机械合金化方法制备出了晶粒尺寸为 30nm 左右,比表面为 1.53 m<sup>2</sup>/g,粉末费氏粒度为 0.2  $\mu\text{m}$  左右的纳米晶 W－Cu 复合粉末。
- 2)在 1200~1300℃ 之间烧结抗拉试样,测得抗拉试样的相对密度在 99.5% 以上,抗拉强度达 780 MPa 以上,伸长率大于 3.5%。

3) 烧结后显微组织观察表明, 断裂属于沿晶断裂,  $\text{Cu}$  相均匀地分布在  $\text{W}$  晶粒界面上,  $\text{W}$  晶粒的尺寸为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

### 参考文献

- 1 李云平, 曲选辉, 段柏华.  $\text{W}-\text{Cu}(\text{Mo}-\text{Cu})$  复合材料的最新研究状况. 硬质合金, 2001, 18(4): 232~235
- 2 蔡一湘, 流伯武. 钨铜复合材料致密化问题和方法. 粉末冶金技术, 1999, 17(2): 138~144
- 3 Bhalla A K, Williams J D. Comparative assessment of explosive and other methods of compaction in the production of tungsten-copper composites. Powder Metallurgy, 1976(19): 31
- 4 Moon I H, Lee J S, Han Yang. Sintering of  $\text{W}-\text{Cu}$  contact materials with Ni and Co dopants. Powder Metallurgy International, 1977(9): 23~24
- 5 Lee J S, Kaysser W A. Microstructural changes in  $\text{W}-\text{Cu}$  and  $\text{W}-\text{Ni}-\text{Cu}$  compacts during heating up for liquid sintering. Modern Developments in Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, Princeton, N J, 1985(15): 489~506
- 6 Kothari N C. Factors affecting tungsten-copper and tungsten-silver electrical contact material. Powder Met Intern, 1982, 14(3): 139~143
- 7 Johnson J L, German R M. Phase equilibria effects on the en-

- hanced liquid phase sintering of tungsten-copper. Meta Trans, 1993, 24A(11): 2369~2375
- 8 Panichkina V V, Siroty M M, Skorokhod V V. Liquid-phase sintering of very fine tungsten-copper powder mixture. Institute of Materials Science, 1982(6): 27~31
- 9 Bin Yang, German R M. The effect of tungsten particle size and powder treating techniques on the sintered properties of  $\text{W}-\text{Cu}15$ . Alan Lawley, Armour Swanson. Advanced in  $\text{PM}^2$ . Princeton Jersey MPIF, 1993, 203~216
- 10 Moon I H, German R M. Study on the effects of tungsten particle size and powder treating techniques on the sintering properties of  $\text{W}-15\text{Cu}$ .  $\text{PM}^2$  TEC '93 Conference, 1993 session 18, 16~19, Nashville, TN
- 11 Moon I H, Lee J S. Activated sintering of tungsten-copper contact materials. Powder Metallurgy, 1979, 22(1): 5~7
- 12 Sebastian K V, Tendolkar G S. High density Tungsten-Copper liquid phase sintered composite from coreduced oxide powders. International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 1979, 15(1): 45~53
- 13 Moon I H, Ryn S S, Kim J C. Sintering behavior of mechanical alloyed  $\text{W}-\text{Cu}$  composite powder. Proceedings of the 14th International Plansee Seminar. Reutte, 1997. 16~26
- 14 Xiong C S, Xiong Y H, Dong E. Synthesis and structural studies of the  $\text{W}-\text{Cu}$  alloys prepared by Mechanical Alloy. Nanostructured Materials, 1995, 8(4): 425~432

## 获得高生坯强度的新技术

美国赫格纳斯公司研制出一项可获得高生坯强度的新技术。该项专利不是通过提高密度的手段来提高生坯强度, 而是一种经特殊润滑剂处理的铁基金属粉末预混合粉 Ancormix HGS。用普通方法压制, 生坯强度就可提高一倍。用这种预混合粉制取生坯, 脱模力小, 有利于克服脱模时生坯产生裂纹及其他影响外观和内在质量的问题。实验表明, 压制压力为  $415 \sim 550 \text{MPa}$  时, 生坯强度可达  $30 \text{MPa}$ , 而以往生坯强度只有  $15 \text{MPa}$ 。所有铁基粉末, 无论海绵状铁粉还是不锈钢粉都可以添加这种润滑剂。更重要的是, 用这种预混合粉制取的生坯在烧结前就可进行机加工。

元家钟摘译自 Metal Powder Report 2003 (11) 20~21

## 超声制粉法

德国发明了一种利用超声波将各种固体材料粉碎成高度活性粉末的设备。它上面的反转盘几乎以声速转动。反转盘上装有几个流线型钢体, 其形状可在空气流中产生精确的压降。如果一粒固体材料进入其周围, 则立刻被撕为碎片。这一方法的原理是: 压力脉冲与被粉碎材料的固有频率相同, 二者产生的共振从内部将材料粉碎。这种方法每小时可生产粒度小于  $1 \mu\text{m}$  的粉末  $500 \text{kg}$ , 且能耗较低, 可用于粉末冶金材料的制备。

元家钟摘译自 Metal Powder Report 2003 (7/8) 84