

化学共沉淀法制备钨铜合金

姚惠龙, 林 涛, 罗 骥, 刘祥庆, 郭志猛

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 首先采用化学共沉淀法制备钨铜复合氧化物粉末, 再用氢还原得到纳米级钨铜复合粉末, 经成形和烧结得到超细弥散分布钨铜合金。研究表明, 采用化学共沉淀法结合氢还原工艺制备的 W-20%Cu 纳米复合粉, W 颗粒粒度为 30~50 nm, 形状呈多边形, Cu 相均匀分布在 W 相之间将 W 颗粒粘结。所制得的钨铜复合粉表现出高的烧结活性, 经 1250 °C 烧结其相对密度达到 99.7%, 热导率达到 223.1 W/m·K, 导电性、抗弯强度以及硬度等性能也比传统产品有大幅度提高。

关键词: 钨铜合金; 沉淀; 纳米粉末; 热导率

中图分类号: TG146.411; TG383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)02-0348-05

W-Cu 合金是一种由体心立方结构的钨和面心立方结构的铜所组成的既不互相固溶又不形成金属间化合物的两相混合组织, 通常被称为伪合金。因此, 它既具有钨的高强度、高硬度、低膨胀系数等特性, 同时又具有铜的高塑性、良好的导电导热等特性。这种特有的综合性能使 W-Cu 合金在电接触材料和电极材料中得到广泛的应用。

在制备 W-Cu 合金时, 通常所采用的钨粉平均粒度为 2 μm 左右, 铜粉粒度为几十微米, 生产工艺为: 混粉、成形、烧结、后续加工; 或采用钨粉、铜粉分别成形, 将铜压坯与钨压坯叠放在高温 1200~1300 °C 下烧结的熔浸工艺等。在这种传统技术中, 由于 W-Cu 液相润湿角不为零且 W-Cu 又互不溶解, 因此无论是液相烧结或是固相烧结均难以使烧结产品的相对密度大于 98%。复压复烧或者后续热加工虽可提高产品密度, 但成本增加, 效率降低。原始钨颗粒在烧结过程中要长大 5~10 倍, 致使烧结中钨晶粒进一步粗化。这种合金结构不能满足近年来作为高技术用途的 W-Cu 合金的要求。

随着微电子信息技术的发展, 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^[1]。应用于微电子技术的 W-Cu 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。而采用混合粉末压制坯料后再进行液相烧结获得钨含量高的复合材料时, 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% 时最高相对密度一般仅为 92%~95%^[2-4]。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 W-Cu 复合材料的烧结密度, 很多研究人员采用添加烧结助剂的方法进行活化烧结^[5], 但是活化剂的加入对导热性有很大的损害, 不适合于热沉材料^[6]。本研究采用化学共沉淀法结合氢还原制备 W-Cu 纳米复合粉, 再经成形、烧结获得高致密高性能的 W-Cu 合金。

1 实 验

实验所用原材料: 钨酸铵, 五水硝酸铜, 浓 HNO₃。将浓 HNO₃ 在搅拌条件下加到硝酸铜溶液中, 再将混合溶液加到 (NH₄)₂WO₄ 溶液中, 在电磁搅拌器内进行化学共沉淀反应。反应 1 h 后将混合溶液取出, 再将沉淀物置于马弗炉中于 250 °C 焙烧约 2 h, 得到复合氧化物粉末。将复合粉末在研钵中研碎, 经强排水透气式管式炉低温还原 (650~750 °C) 得到 W-Cu 复合粉末。再将 W-Cu 复合粉用钢模成形 (压力为 100~250 MPa), 得到生坯的相对密度为 40%~47%。最后在氢气炉中于 1150~1250 °C 烧结 2 h, 升温速度为 10 °C/min, 制成超细晶粒的 W-Cu 合金。

采用阿基米得原理测定合金密度; 还原得到的纳米复合粉形貌采用 FESEM (SUPER 55) 观察; 相组成通过 XRD (Dmax-RB) 确定; 合金经磨、抛后利用 SEM (LEO-1450) 观察显微组织结构; 用 TCT416 型导热系数测量仪检测材料的导热系数, 所用试样尺寸为 φ10

收到初稿日期: 2008-01-30; 收到修改稿日期: 2008-11-25

作者简介: 姚惠龙, 男, 1982 年生, 硕士生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62334341, E-mail: yhl_549827@yahoo.cn

mm×3 mm；用 QJ57 电桥测电导率。

2 结果与讨论

2.1 W-20%Cu 纳米复合粉

W-Cu 纳米复合粉的 SEM 照片如图 1 所示。复合粉颗粒呈多边形，钨颗粒粒度为 30~50 nm。Cu 相将近似多边形的 W 颗粒粘结在一起，W 颗粒均匀分布在 Cu 相之中，大小比较均匀。这种粉体内部结构有可能是由化学共沉淀的过程和氢气还原共同决定的。因为制备复合粉的原料是钨和铜的盐溶液，在溶液中各种粒子的分布本身就非常均匀，在强烈搅拌的作用下，使得前驱体粉中基本保留了溶液中分子级的混合状态。在焙烧和氢气还原 2 个热处理过程中，本实验选择的温度都比较低，抑制了 W 晶粒的长大。而且粉体初始的结构是钨的氧化物和铜的氧化物复合在一起，氧化物之间的相互隔离，不利于氧化钨颗粒的长大，并且有利于形成弥散均匀的 W-Cu 复合粉。图 2 为 W-20%Cu 纳米复合粉的 XRD 图谱。可以看出，在 650~750 °C 下能充分还原得到 W-Cu 复合粉。

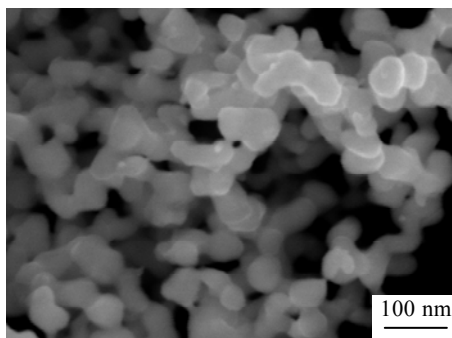


图 1 W-Cu 复合粉形貌

Fig.1 The morphology of the composite powder

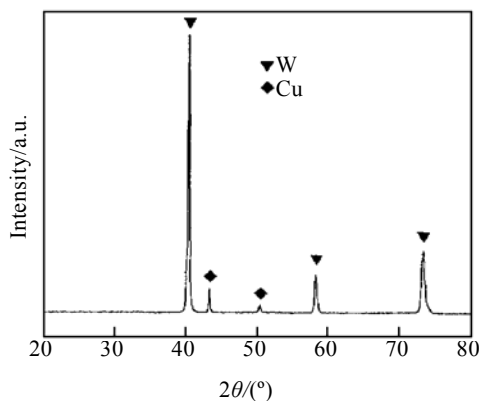


图 2 W-20%Cu 纳米复合粉的 XRD 图谱

Fig.2 The XRD of W-Cu nano-composite powder

2.2 合金密度

不同烧结温度下保温 2 h 后合金的相对密度与烧结温度之间的关系见图 3。由图 3 可知：随着烧结温度的提高，合金致密度有明显的变化，在 1100~1200 °C 之间就可以迅速致密化；在 1250 °C 烧结时，其相对密度达到 99.7%。而传统机械合金化粉末在烧结温度达到 1300 °C 时，相对密度只有 97.8%^[7]。因为粉末在液相烧结时，主要是靠液相的流动变形来充填孔隙，提高致密度的。在低于 Cu 的熔点进行固相烧结时，两相的再分布主要依靠固相的扩散和迁移进行，过程非常缓慢，很难充分充填孔隙，使得致密度难以提高。当烧结温度高于 Cu 的熔点时，依靠液相 Cu 的粘性流动和 W 颗粒重排完成再分布，熔融的 Cu 可以较为容易地填充孔隙，受液相 Cu 流动性能的限制，气体在还没有完全逸出的时候，就可能变成封闭的孔隙残留在烧结体内，使得致密度不能达到理想状态。随着烧结温度的继续提高，烧结的动力增加，Cu 的流动性能提高，两相的再分布进行得比较充分，气体逸出较为完全，致密度进一步提高。从图 3 中可以看出，压坯在 1300 °C 烧结时，烧结体致密度反而比在 1250 °C 烧结时要低。因为在 1300 °C 下，液相 Cu 的流动性非常好，会渗出到试样表面，此时试样上部分的 Cu 会有少量流失，固相 W 颗粒之间会因为外界气体的介入而形成气孔，从而造成烧结体成分的偏析和致密度的下降。再升高烧结温度，会造成更多的 Cu 逸出试样表面。

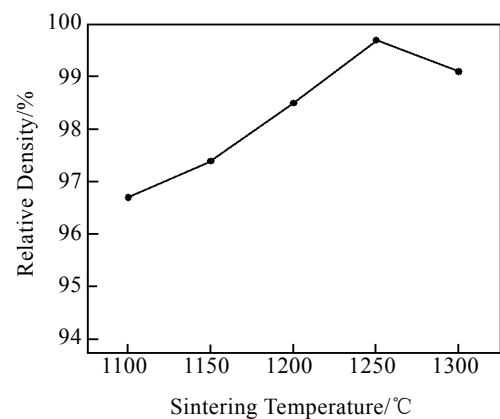


图 3 烧结温度对合金相对密度的影响

Fig.3 Relation between sintering temperature and relative density

2.3 烧结试样的力学性能及合金断口照片

图 4 为不同烧结温度下保温 2 h 的合金抗弯强度与烧结温度的关系。从中可以看出，随着烧结温度的升高，合金的抗弯强度有较大的提高，1250 °C 时合金

的抗弯强度达到 1121 MPa。图 5 为不同烧结温度下 W-Cu 合金的断口照片。可以看出，随着烧结温度的升高，合金中孔隙明显减少，作为粘结相的 Cu 相分布则越来越均匀，W 晶粒在 1250 °C 时长大到 1.5 μm，所有试样的断裂形式均为沿晶断裂，组织结构致密。因为 W 相和 Cu 相的界面是塑性变形时位错最容易聚集的地方，在压力载荷的作用下，W-Cu 界面很容易发生分离而形成裂纹源，最终导致合金的沿晶断裂。图中清楚地显示断裂面的晶粒分布情况：W 晶粒(深色)均匀分布于 Cu 相(白色)之中，W 晶粒周围形成较大的韧窝，Cu 相沿着 W 晶粒呈现连续网络状分布，且 W 晶粒大小为 0.5~1.5 μm。

2.4 烧结试样的显微组织特征

图 6 为在 1150~1300 °C 烧结 2 h 试样的扫描电镜照片。图中明相为 W，暗相为 Cu。从图中可以看出，随着烧结温度的提高，W、Cu 两相的组织分布越来越均匀，孔隙也越来越少，合金致密性有明显提高。W-20%Cu 复合粉末在 1200 °C 烧结时 W 晶粒尺

寸为 1 μm 左右；在 1250 °C 烧结时 W 晶粒尺寸为 1.5 μm 左右；烧结温度提高到 1300 °C 时，W 晶粒长大到接近 2 μm，实验结果表明，烧结温度对晶粒长大有较大影响。

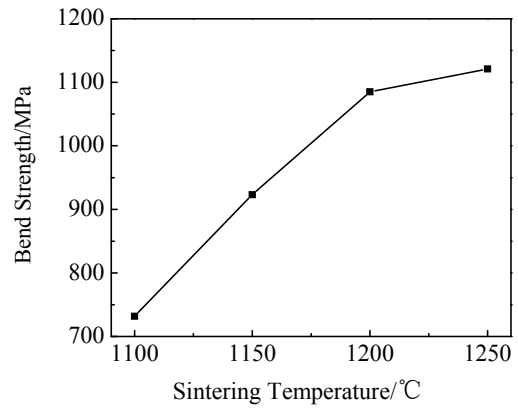


图 4 烧结温度对合金抗弯强度的影响

Fig.4 The relation of bend strength and sintering temperature of the alloy

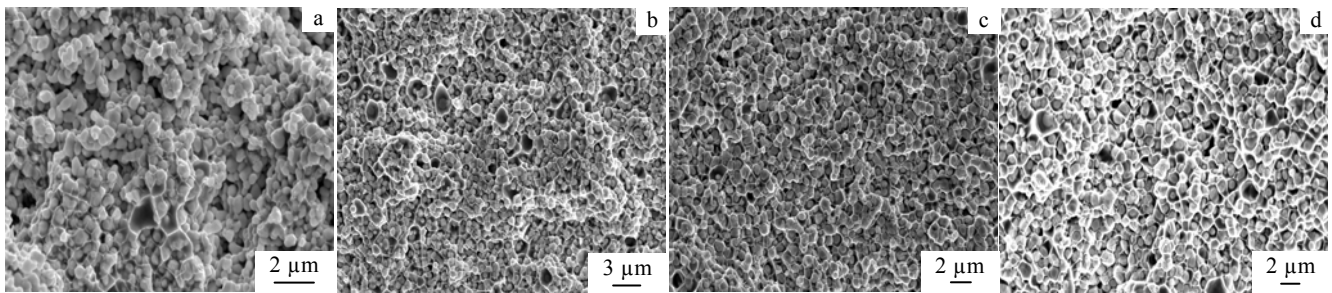


图 5 不同烧结温度下的 W-Cu 合金断口照片

Fig.5 The photograph of fracture at different temperatures : (a) 1100 °C; (b) 1150 °C; (c) 1200 °C; and (d) 1250°C

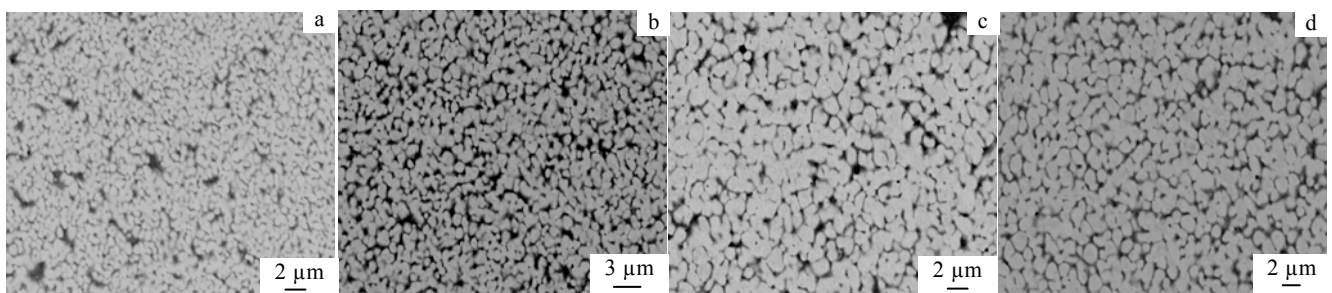


图 6 不同烧结温度下合金的显微组织

Fig.6 The microstructure of the W-20Cu alloy at different temperatures: (a) 1150 °C; (b) 1200 °C; (c) 1250 °C; and (d) 1300 °C

2.5 合金性能

表 1 为实验所得试样性能与国标及文献[8~10]报道相关性能的对比。由表 1 可知，合金的抗弯强度和硬度与国家标准相比都有较大的提高，其中抗弯强度

提高 52.3%，硬度提高 59.1%，电阻率明显降低。W-Cu 合金实际是由 W 和 Cu 铜两相构成^[11]，其导电性能主要与各相成分和孔隙度有关，杂质元素、晶粒大小、晶界状态等影响也较大。W-Cu 复合粉压坯在烧结过

程中使 W 和 Cu 得到均匀分布, 均匀和致密导致合金在通电过程中有效传导电子平均运行速度加大, 合金导电性能显著增强。

表 2 为本实验所采用的 2 种工艺所得试样热导率的对比。由表 2 可知, 复合粉末在 1250 °C 烧结 2 h 后, 试样已接近全致密, 相对密度为 99.7%, 热导率达到 223.1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 是该材料理论热导率($231 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[12]的 96.6%。而在 1200 °C 烧结 2 h 后, 合金的热导率仅为 178.3 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。经分析可知, W-Cu 合金热导率的高低是由高导电性的铜相所决定的, 主要有 3 种因素影响其导热性能: 杂质; 孔隙度; 微结构。本实验未采用活化烧结, 故排除杂质的影响, 在 1250 °C 烧结时, 合金接近全致密, 且高导电铜相明显形成连续分布的网络状结构, 相对较粗的钨晶粒使相互接触面积小, 钨粉颗粒不会粘结形成颈缩, 因而具有完整连续的铜网络, 决定了合金具有高的导热率^[13]。而在 1200 °C 烧结时, 合金致密度相对较低, 降低了材料的导热性能。

表 1 试样性能与传统合金性能的对比

Item	Hardness /MPa	Electrical resistivity / $\times 10^{-6}\Omega\cdot\text{m}$	Thermal conductivity / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Bend strength /MPa
GB8320-87	2200	0.050		736
Infiltration product	3220	0.048	< 200	
Experiment product	3500	0.041	< 223.1	1121

表 2 2 种工艺所制试样热导率的对比

Experiment product	Technology(W-20Cu)	Relative density/%	Thermal conductivity / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1#	1200 °C(2 h) sintering, 700 °C reduced powder	98.5	178.3
2#	1250 °C(2 h) sintering, 750 °C reduced powder	99.7	223.1

3 结论

1) 采用化学共沉淀法结合氢还原的工艺制备出

W 相和 Cu 相均匀混合的 W-20%Cu 纳米复合粉, W 颗粒粒度为 30~50 nm, 形状呈多边形, Cu 相均匀分布在 W 相之间将 W 颗粒粘结。

2) 本实验所制得的 W-Cu 复合粉表现出高的烧结活性, 1200 °C 烧结密度为 98.5%, 1250 °C 烧结密度达到 99.7%。

3) 所制得的 W-20%Cu 试样与传统产品相比其导电性、热导率、抗弯强度以及硬度上都有大幅度提高, 尤其是 1250 °C 烧结试样的热导率达到了 223.1 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

参考文献 References

- [1] Li Yunping(李云平), Qu Xuanhui(曲选辉), Duan Bohua(段柏华). *Carbide(硬质合金)*[J], 2001, 18(4): 232
- [2] Moon I H, Lee J S, Han Yang. *Powder Metallurgy International*[J], 1977(9): 23
- [3] Lee J S, Kaysser W A. *Modern Developments in Powder Metallurgy*[C]. Princeton, N J: Metal Powder Industries Federation, 1985(15): 489
- [4] Kothari N C. *Powder Met Intern*[J], 1982, 14(3): 139
- [5] Johanson J L, German R Met. *Meta Trans*[J], 1993, 24A(11): 2369
- [6] Panichkina V V, Siroty M M, Skorokhod V V. *Institute of Materials Science*[J], 1982(6): 27
- [7] Jia Chengchang(贾成厂), Jin Xuehua(金雪华), Zhao Jun(赵军) et al. *Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术)*[J], 2001, 19(3): 148
- [8] Fan Jinglian(范景莲), Yan Dejian(严德剑), Huang Boyun(黄伯云) et al. *Powder Metallurgy Industry(粉末冶金工业)*[J], 2003, 13(2): 9
- [9] Jin Yongzhong(金永中), Yang Xiaoqing(杨晓青), Liu Dongliang(刘东亮) et al. *China Tungsten Industry(中国钨业)*[J], 2006, 21(3): 34
- [10] Yang Bin, German Randall M. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*[J], 1993, 5: 105
- [11] Hyun-Ki Kang. *Scripta Materialia*[J], 2004, 56(4): 473
- [12] Randall M German. *Metallurgical Transactions A*[J], 1997, 24: 1745
- [13] Chen Dexin(陈德欣), Wang Zhifa(王志法), Zhang Xingjian(张行健) et al. *Rare Metal Materials and Carbides(稀有金属与硬质合金)*[J], 2005, 33(2): 16

W-Cu Alloy Prepared by Co-Precipitation

Yao Huilong, Lin Tao, Luo Ji, Liu Xiangqing, Guo Zhimeng
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: A chemical co-precipitation method was used in this study to prepare W-Cu composite oxide powder firstly, and then the nanoscale W-20%Cu composite powder through hydrogen reduction. The W-Cu alloy of ultrafine dispersion structure was obtained by forming and sintering the composite powder. The results show that the W grains have polygonal shape with a particle size of 30 nm ~50 nm after hydrogen reduction. Furthermore, the Cu phase disperses evenly in the W phase to bind some W particles together. The W-20%Cu composite powder prepared by this process showed a good sintering activity with a relative density of 99.7% and a thermal conductivity of $223.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ when the W-Cu nanoscale composite powder was sintered at $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Other performances such as electrical conductivity, bend strength, hardness were also increased greatly if compared with the traditional W-20%Cu products.

Key words: W-Cu alloy; precipitation; nanopowder; thermal conductivity

Biography: Yao Huilong, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62334341, E-mail: yhl_549827@yahoo.cn