

钨粉级配法制备新型铜钨合金

邹军涛, 王媛媛, 杨晓红, 肖鹏, 梁淑华

(西安理工大学 陕西省电工材料与熔渗技术重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: 传统单一粒径钨粉制备的铜钨 (CuW) 合金难以满足电容器开关中高频次开断电触头的使用要求, 本研究采用 3 种粒径钨粉 (超微米、微米和亚微米) 级配法制备了新型 CuW 合金, 利用场发射扫描电镜对 CuW 合金组织特征进行显微分析, 并对新型 CuW 合金耐电弧击穿性能进行研究。结果表明, 钨粉级配制备 CuW 合金, 能形成多种 W-W 烧颈, 强化钨骨架, 熔渗 Cu 相更分散更均匀, 从而使得 CuW 合金硬度、电导率均高出国家标准 30%~40%, 且 CuW 合金耐电压强度较高, 此外, 新型 CuW/CrCu 整体材料结合强度高出国家标准 40%~60%。

关键词: 铜钨合金; 级配; 耐电压强度; 结合强度

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2661-06

电触头是高压开关的接触元件, 主要担负着接触、断开负载电流的任务。高压开关的安全性、可靠性很大程度上取决于触头材料的特性^[1-3]。铜钨 (CuW) 系触头材料因其具有良好的耐电弧侵蚀性、抗熔焊性及高的强度而广泛应用于各种断路器和变压器转换开关^[4,5]。

如今, 科技的发展对 CuW/CrCu 整体触头材料的性能提出了更高的要求, 传统单一粒径钨粉制备的 CuW 合金已难以满足现今电触头在实际应用中的要求。用不同单一粒径钨粉制备的 CuW 合金有其各自的优缺点: 用亚微米钨粉制备的 CuW 合金具有高硬度、高电导率, 基体连续性、均匀性较好, 但由于亚微米粉过细、比表面能较高、松装密度较小, 所以其制备合金的过程极其繁琐, 用常规的冷压方法难以压制密实, 且压制过程中容易带入较多空气中的杂质而严重影响合金的使用性能^[6]。微米级钨粉较易处理, 制备 CuW 合金的工艺相对简单容易, 是目前电触头材料中应用最广最常规的 CuW 合金, 但这种合金性能并不是最好^[7]。超微米级钨粉制备的 CuW 合金强度高、热稳定性好, 但其基体连续性差容易产生富铜相, 且由于其松装密度较大, 所以, 制备的 CuW 合金密度较大, 难以在生产中应用^[8-10]。

为此, 本研究提出钨粉级配的方案, 即将不同粒径的钨粉混合均匀制备 CuW 合金。通过调整亚微米级 (0.4 μm) 钨粉、微米级 (6~8 μm) 钨粉以及超微米级 (50 μm) 钨粉的添加配比, 以得到综合性能优良的新型 CuW 合金。

1 实验

将级配方案设计好的定量的亚微米级、微米级和超微米级 W 粉和诱导 Cu 粉放入 GM-D/B 型混料机中, 按照球料比 1:1 添加球磨钢珠, 以 100 r/min 的转速混粉 4 h。将机械混合后的粉末进行喷蜡、常温晾干、过筛处理。按照预设 CuW70 合金的压实率称取定量的混合粉末, 用冷压模具在 TM-106 型四柱压力机中压制毛坯, 压制压力 300 kN, 保压 30 s。将熔渗铜块叠置在铜钨压坯上, 在氢气保护气氛下进行烧结, 熔渗。随后, 将制备的 CuW 合金与 CrCu 合金在氢气保护下进行整体烧结, 使 CuW 合金与 CrCu 合金熔浸扩散连结, 得到 CuW/CrCu 整体材料。对整体材料进行 1000~1050 °C 固溶处理、440~460 °C 时效处理。

在 TDR-40A 真空击穿平台中对 CuW 合金进行真空耐电弧击穿实验, 将制备的表面抛光后的金相试样装入真空室内, 该试样作为阴极, 用直径为 $\Phi 3$ mm 的针状纯 W 棒作为阳极。使用变压器, 在阴、阳两极之间加 8 kV 直流电压, 缓慢移动阴极, 直至两极间发生电击穿。记录放电瞬间的电压和两极间的距离, 两者相除得到耐电压强度, 并用示波器记录截流值、燃弧时间等放电参数。

采用 501 型涡流电导仪测试 CuW 合金电导率, 利用 HB3000 型布氏硬度计测试其硬度, 通过排水法测量 CuW 合金的密度。采用 WE-10 万能力学试验机测试 CuW 合金强度及 CuW/CrCu 整体材料界面结合强度。利

收稿日期: 2016-11-18

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2015AA034304); 国家自然科学基金 (51401162, U1502274); 陕西省科技计划 (2014SZS08-Z01) (2015XT-16)

作者简介: 邹军涛, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 西安理工大学材料学院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-82312185, E-mail: zoujuntao@xaut.edu.cn

表 1 钨粉级配制备铜钨合金的成分设计

Table 1 CuW alloy composition design with grade tungsten powder ($\omega/\%$)

Number	W(0.4 μm)	W(6~8 μm)	W(50 μm)	Cu
1	10.5	49	10.5	30
2	14	42	14	30
3	17.5	35	17.5	30
4	21	28	21	30
5	24.5	21	24.5	30

用 AMRAY-1000B 场发射扫描电子显微镜对 CuW 合金显微组织及合金的电烧蚀形貌进行表征分析。

本实验设计的钨粉级配方案如表 1 所示。

2 结果与分析

2.1 钨粉级配制备的铜钨合金组织分析

图 1 为不同钨粉级配(超微米、微米、亚微米钨粉的质量比)制备的铜钨合金 SEM 显微组织。由图 1a 到图 1e, 可以明显看出合金中粗粉和细粉的含量同时增多, 而微米粉的含量逐渐减少, 这与合金的成分设计是一致的。由合金的 SEM 组织照片可看出, 用这种钨粉级配的方式制备的铜钨合金的组织连续性、均匀性良好, 硬质的钨相和软质的铜相均匀地分散在整个基体中, 很少

存在铜的富集。根据扫描电镜的背散射电子成像原理, 原子序数不同则元素成像的灰度不同。原子序数越大成像的灰度越大, 在 SEM 照片上表现为较亮的区域; 反之原子序数越小, 在 SEM 照片上表现出来比较暗。图 1 中较暗的组织是铜相, 较亮的组织是钨颗粒。本实验中所用的 3 种不同粒径的钨粉均为斜方十二面体结构, 虽然粒径不同, 但晶体结构相同, 表面形貌也较相似, 所以钨粉形貌对本实验中用级配法制备的 CuW 合金的性能影响较小, 可以忽略。

图 2 是在钨粉级配方案(20:60:20)下制备的铜钨合金在不同放大倍数下的显微组织。其中微米级钨粉作为整个骨架的主体; 超微米级钨粉作为增强体, 一方面增加骨架的强度, 另一方面减弱了由亚微米粉烧结时引起的体积收缩, 保证了实际合金密度能够更接近理论计算密度; 亚微米级钨粉相当于填充体, 在基体中大大分散了弱相的铜, 减少了铜的富集, 使整个基体组织更加均匀。由图 2 中可以看出: 超微米级钨粉之间分散比较均匀, 两两之间基本没有接触, 所以难以形成超微米钨粉间的等径烧结颈; 微米粉含量较多, 彼此接触的机会也较多, 它们之间容易形成微米粉的等径烧结颈, 且其烧结颈较大较明显; 亚微米粉末由于其团聚作用聚集在

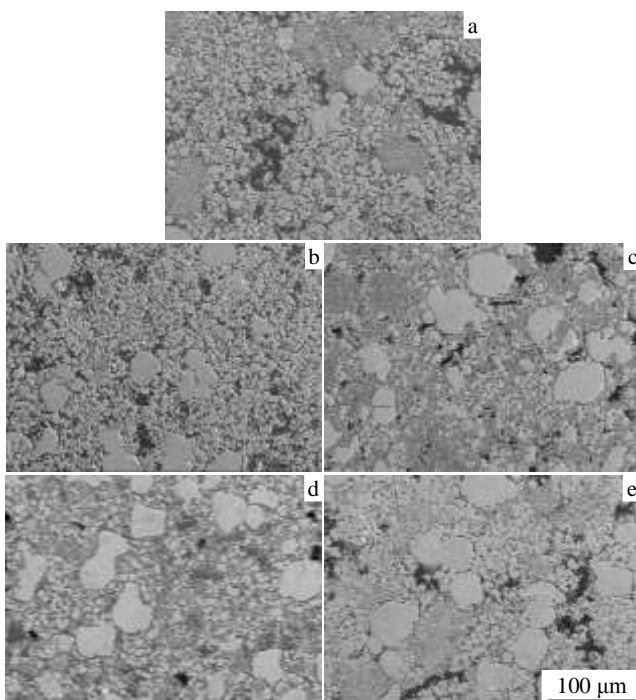


图 1 不同钨粉级配(超微米、微米、亚微米钨粉的质量比)制备的铜钨合金 SEM 显微组织

Fig.1 SEM microstructures of CuW alloy prepared with different kinds of grade tungsten powder: (a) 15:70:15, (b) 20:60:20, (c) 25:50:25, (d) 30:40:30, and (e) 35:30:35

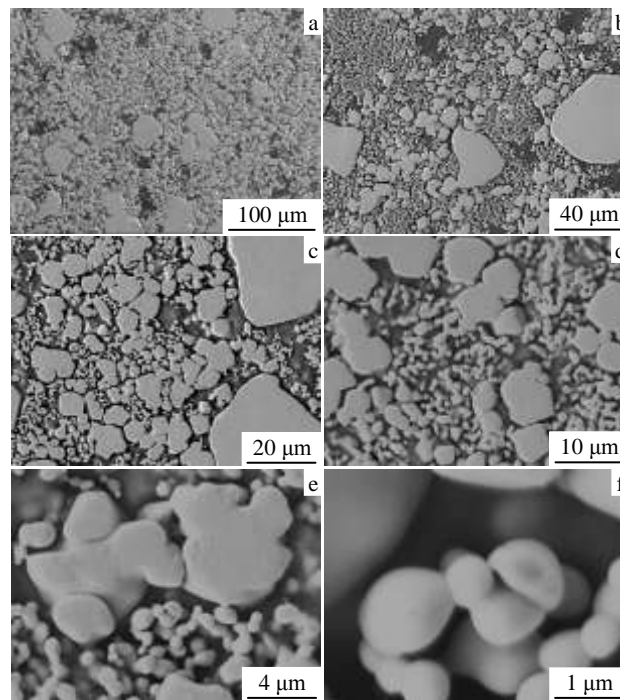


图 2 3 种钨粉级配比为 20:60:20 的铜钨合金不同放大倍数的显微组织

Fig.2 Microstructures of different magnification of the three grade tungsten powder with the proportion of 20:60:20: (a) $\times 200$; (b) $\times 500$; (c) $\times 1000$; (d) $\times 2000$; (e) $\times 5000$; (f) $\times 20\ 000$

一起,也形成了较明显的烧结颈,但这种亚微米粉末之间的等径烧结颈较小。此外,由图2中也可看到超微米、微米、亚微米3种钨粉之间形成了非等径的烧结颈,超微米钨粉由于其较高的热稳定性难以与其它粒径的钨粉形成烧结颈,所以形成的非等径烧结颈较少;微米级钨粉和亚微米级钨粉表面能较高,热稳定性较差,它们之间形成了良好的非等径烧结颈。

2.2 钨粉级配比例对铜钨合金性能的影响

图3为超/亚微米级钨粉含量与合金性能的关系。图3a是本实验所制备的铜钨合金的密度,根据理论计算设计合金的密度,并按照其烧结熔渗时的收缩率控制合金的密度处于 $13.6\sim 14.1\text{ g/cm}^3$,保证所制备的5组合金的密度基本相同。图3b是用这种钨粉级配的方法制备的CuW/CrCu整体材料的结合强度随超微米级钨粉和亚微米级钨粉添加量变化的曲线,由图3b可以看出用这种钨粉级配的方法制备的CuW/CrCu整体材料的结合强度较高(国标273 MPa),结合强度均大于340 MPa,最高达到435 MPa。由图3b可看出,超微米级钨粉($50\text{ }\mu\text{m}$)和亚微米级钨粉($0.4\text{ }\mu\text{m}$)含量从15%增加到35%时,CuW/CrCu整体材料的结合强度基本呈现上升的趋势,也就是说超微米级钨粉和亚微米级钨粉的添加有利于CuW/CrCu结合强度的提高。超微米粉末强度高,在拉伸过程中的断裂强度也高,从而有利于提高整体材料的结合强度。若把超微米级钨粉($50\text{ }\mu\text{m}$)、微米级钨粉($6\sim 8\text{ }\mu\text{m}$)和亚微米级钨粉($0.4\text{ }\mu\text{m}$)都抽象成球状,则其直径比是125:20:1,单个颗粒的截面面积之比约是15 000:400:1,所以其单个颗粒能承受的载荷之比也是15 000:400:1,所以超微米粉末对于CuW/CrCu结合强度的提高具有极大的优势。

图3c是用这种级配方案制备的铜钨合金的硬度和电导率的曲线,可以看出用这种钨粉级配的方式制备的铜钨合金的硬度、电导率均较高(硬度国标1750 MPa,

电导率国标 24.36 MS/m)。且用这种方式制备的铜钨合金突破了常规合金电导率随着硬度的增加而下降的规律,由图3c中可以看出,该方法制备的合金的硬度、电导率的升降趋势几乎是一致的。超微米级钨粉($50\text{ }\mu\text{m}$)和亚微米级钨粉($0.4\text{ }\mu\text{m}$)含量从15%增加到30%时,CuW合金的硬度、电导率均呈现上升的趋势。所以超微米级钨粉和亚微米级钨粉的添加量较少时(各15%~30%),其含量的增加对于合金的硬度、电导率影响是有利的。超微米级钨粉和亚微米级钨粉含量从30%增加到35%时,CuW合金的硬度、电导率呈现下降的趋势,所以CuW合金的综合性能在超微米级钨粉和亚微米级钨粉含量均为30%时达到了峰值。

超微米级钨粉和亚微米级钨粉含量在15%至30%范围内时,CuW合金硬度的增加源于超微米级钨粉的增多,而CuW合金电导率的增加则源于亚微米级钨粉的增多。超微米级钨粉强度高、硬度高,一定范围内的添加量会大大增加合金骨架的强度,从而提高整体CuW合金的强度和硬度。亚微米级钨粉比表面积较大,在烧结熔渗的过程中,铜相均匀地分散在其周围,大大增加了弱相铜在合金中的比表面积,从而增加了铜相的分散性和连续性,提高了CuW合金的电导率。图4是宏观上3种不同半径的球体堆积的示意图,规定这3种球体的总体积相同,可以看出半径较大的球体的致密度较高,其总表面积较小;而半径较小的球体在堆积过程中由于存在较多的空隙,一方面降低了其致密度,另一方面增加了整体的表面积。所以,半径越小的球体在被填充的过程中,填充体的体积越分散,其总表面积越大。同理,在微观上同样体积的3种钨粉,由于粒径不同,颗粒间孔隙的大小和分散度也不同,其表面积差距也非常大,所以熔渗在其中的铜的分散度、连续性和比表面积也不同。超微米级钨粉($50\text{ }\mu\text{m}$)、微米级钨粉($6\sim 8\text{ }\mu\text{m}$)和亚微米级钨粉($0.4\text{ }\mu\text{m}$)在堆积的总体积相同的情况下,

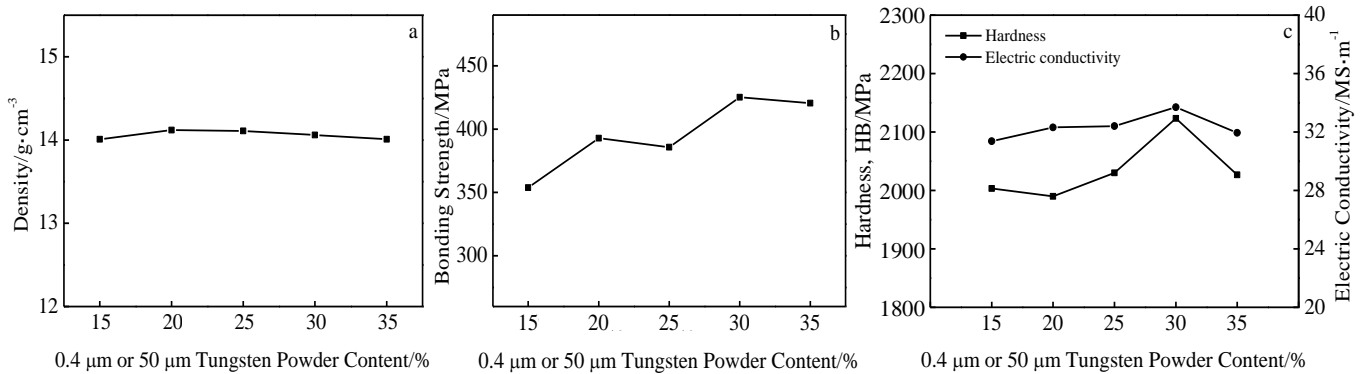


图3 超/亚微米级钨粉含量与合金性能的关系

Fig.3 Relationship between the content of $50\text{ }\mu\text{m}$ or $0.4\text{ }\mu\text{m}$ tungsten powder and the CuW alloy property:

(a) density, (b) bonding strength, and (c) hardness and electric conductivity

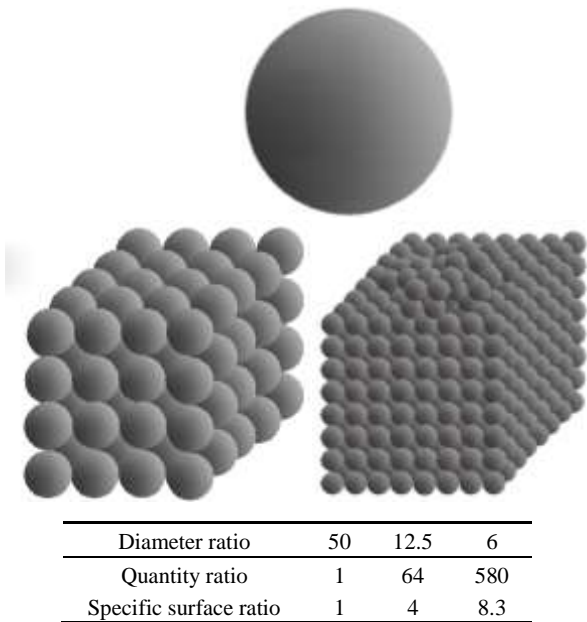


图 4 粉末比表面积与其粒径关系的示意图

Fig.4 Relationship between specific surface area and particle size

其直径之比是 125:15:1, 颗粒个数之比是 1:580:195 000, 则堆积体中孔隙的数量比基本也是 1:580:195 000, 所以, 熔渗在颗粒间的铜相的分散度之比在理想状态下也是 1:580:195 000, 因此, 钨粉粒径越小, 合金中铜的分散度越高, 越不容易产生富集现象。实验中所用到的这 3 种钨粉每个颗粒的表面积之比是 15 000:200:1, 其相同体积的堆积体中颗粒的总的表面积比值为 1:8:125, 所以环绕在其周围的铜的总面积之比在理想状态下也是 1:8:125, 因此钨粉粒径越小, 其周围高电导率的铜的比表面积越大。以上这两点, 就是亚微米级钨粉能提高合金电导率而超微米级钨粉能降低合金电导率的原因。

2.3 钨粉级配对铜钨合金电击穿性能的影响

图 5 是在钨粉级配方案 (20:60:20) 下制备的 CuW 合金在电击穿之后的表面不同放大倍数的微观形貌图, 运用这 5 种不同的级配方案制备的合金的击穿形貌在宏观和微观方面有很多相似的地方。宏观上, 电击穿的烧蚀坑较小, 且基本都处于亚微米级钨粉较集中的地方, 多数的电弧烧蚀坑都避开了超微米级钨粉。因为电击穿总是优先发生在较弱的相上, 亚微米级钨粉表面能量高, 容易被激发, 而超微米级钨粉则强度高, 热稳定性好, 所以不容易被烧蚀。由图 5 中电弧烧蚀的微观形貌可以看出, 合金在被烧蚀的过程中产生了熔化现象, 这种熔化的液滴被激起后又落回原来的基体上, 如图 5d 中所示。经过多次这样的熔化、激起又落回的过程, 合金表面的铜和钨基本被均匀的分散在一起。由图 5f 可以看出, 在放弧瞬间的高温下熔化的钨颗粒被紧密地包裹在

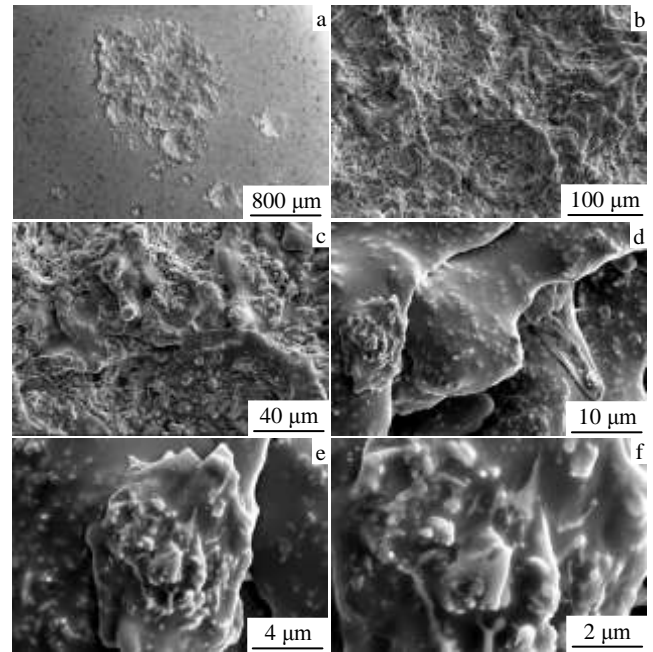


图 5 3 种钨粉级配比为 20:60:20 的铜钨合金电弧烧蚀后不同放大倍数的显微组织

Fig.5 Microstructures of different magnification of CuW alloy broken down by arc which prepared by the three grade tungsten powder with the proportion of 20:60:20: (a) $\times 25$; (b) $\times 200$; (c) $\times 500$; (d) $\times 2000$; (e) $\times 5000$; (f) $\times 10000$

铜中, 这样形成的组织比原始铜钨合金的组织更加致密。

图 6a~6e 分别是 5 种不同级配方案下制备的铜钨合金 50 次电击穿耐电压强度的记录曲线。在图 6a 中, 合金中超微米和亚微米级钨粉添加量较少, 合金的耐电压强度值较为集中, 但整体强度偏低。在图 6b 和 6c 中, 合金超微米和亚微米级钨粉添加量增多, 耐电压强度值整体有所增加, 但强度值比较分散, 不够稳定。在图 6d 和 6e 中, 合金中的超微米和亚微米级钨粉含量较高, 其耐电压强度值整体偏高, 且随着击穿次数的增加, 合金的耐电压强度值是增高的, 说明合金中存在击穿老练的现象, 这是超微米和亚微米级钨粉添加对 CuW 合金较大的贡献。

图 7 是 CuW 合金 50 次击穿后的平均耐电压强度与合金中超微米和亚微米级钨粉含量的关系曲线。由图 7 可看出, 随超微米和亚微米级钨粉含量的增加, CuW 合金的耐电压强度增加, 合金电弧烧蚀后的截流值基本呈降低的趋势, 所以超微米和亚微米级钨粉的添加对于铜钨合金耐电弧击穿的性能是有利的。影响合金耐电压强度的因素有许多, 包括硬度、熔点、蒸气压、电子逸出功等^[11,12]。

根据热力学及表面化学的有关理论, 对块状纯物质

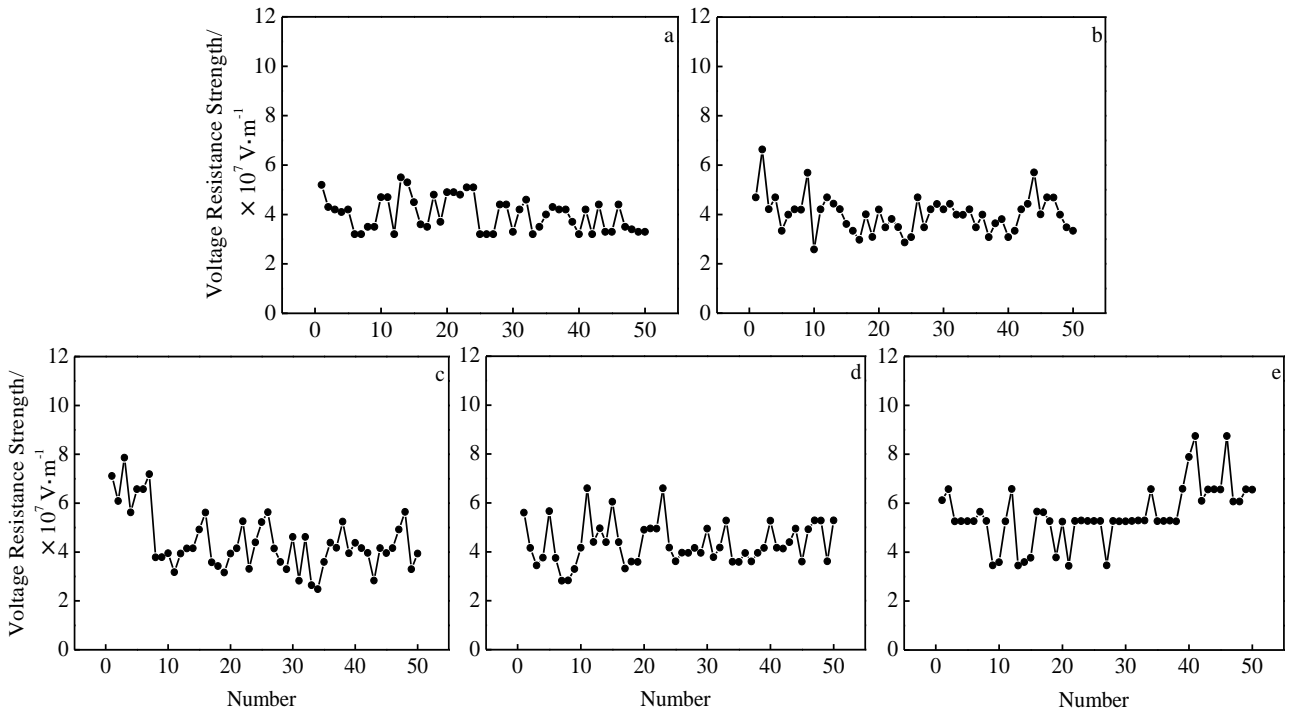


图 6 不同钨粉级配(超微米、微米、亚微米钨粉的质量比)比例与铜钨合金耐电压强度的关系

Fig.6 Relationship between the proportion of the tree grade tungsten powder and the alloy voltage resistance strength:

(a) 15:70:15, (b) 20:60:20, (c) 25:50:25, (d) 30:40:30, and (e) 35:30:35

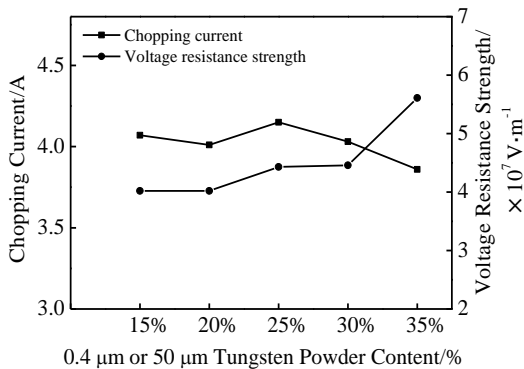


图 7 超/亚微米级钨粉含量与合金耐电压强度的关系

Fig.7 Relationship between the content of 50 μm or 0.4 μm tungsten powder and the CuW alloy voltage resistance strength

来说,其化学势只是温度和压力的函数(压力对固态物质的化学势影响非常小,通常忽略不计),而对于分散度极大的纯物质固态体系(粉末体系)来说,表面部分不能忽视,其化学势则不仅是温度和压力的函数,而且还与固体颗粒的粒径有关^[13]。

$$\mu(T, p, r) = \mu(T, p) + 2\sigma Vm/r = 2\sigma M/rp$$

其中 $\mu(T, p)$ 为纯液体(曲率半径趋于无穷大)的化学势,所以颗粒半径越大,比表面自由能越低,其化学势越低,导致其熔点越高。合金熔点越高,其耐电压强度也越高。

蒸气压反映基体中少数能量较大的分子有脱离母体进入空间的倾向,这种倾向也称为逃逸倾向,比表面能较低的超微米级钨粉自身的整体能量较低,其升华为气态的能力较弱,所以在电击穿过程中承受电压的能力较强^[14]。

由于晶格结构在晶界处变形,从而使处于晶界和晶粒中的电子的能量分布不同,相邻的晶界和晶粒间存在接触电位差。击穿材料表面处于晶界处的电子在外加电场和内部电场(接触电位差导致)的作用下,相对晶粒中的电子更容易逃逸出阴极表面,即晶界中的电子逸出功比晶粒中的低^[15]。所以,晶界较多的材料比晶界较少的材料的耐电压强度低。试验中所用的超微米粉不仅表面能较低,其晶界也较少,晶界能较低,所以其化学性质十分稳定,大大提高了合金的耐电压强度。

3 结 论

1) 用 3 种钨粉即超微米、微米、亚微米钨粉级配的方式制备的 CuW 合金硬度、电导率等性能良好。CuW/CrCu 整体材料的结合强度高,且随着 CuW 合金中超微米和亚微米钨粉添加量的增加呈上升趋势。

2) 钨粉级配制备的 CuW 合金的耐电压强度优良,且超微米和亚微米钨粉的含量越多,CuW 合金的耐电压强度越高,电弧烧蚀截流值越小。

参考文献 References

- [1] Wang Yanlong(王彦龙), Liang Shuhua(梁淑华), Xiao Peng(肖鹏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 393
- [2] Liang Shuhua, Wang Xianhui, Wang Lingling et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 516(5): 161
- [3] Chen Wei(陈伟), Kuang Yonggeng(邝用庚), Zhou Wuping(周武平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(1): 11
- [4] Amirjan Metal. *Int Journal of Refractory Metals & Hard Materials* [J], 2009(27): 729
- [5] Korthauer M, Ataya S, El-Magd E. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*[J], 2006, 46: 219
- [6] Wang Qian(王倩), Jin Zhihao(金志浩), Wang Yonglan(王永兰) et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2003, 2(1): 38
- [7] Yan Anru(闫岸如), Wang Yanling(王燕灵), Yang Tiantian(杨恬恬) et al. *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2016, 43(2): 0203007
- [8] Wang Jilin(王季林). *Powder Metallurgy*(粉末冶金工业)[J], 2009, 19(2): 16
- [9] Wang Song(王松), Xie Ming(谢明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 145
- [10] Cai Yixiang(蔡一湘), Liu Baiwu(刘伯武), Tan Lixin(谭立新). *Powder Metallurgy Materials Science and Engineering*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 1997, 2(1): 11
- [11] Lai Chen(赖陈), Wang Jinshu(王金淑), Zhou Fan(周帆) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1871
- [12] Zhang Miao, Wang Xianhui, Yang Xiaohong et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(1): 783
- [13] Wang Yanlong(王彦龙), Liang Shuhua(梁淑华), Yang Xiaohong(杨晓红) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 266
- [14] Wang Shiliang(王世良), Zhou Yangtao(周杨韬), Hou Lizhen(侯丽珍) et al. *Journal of Hunan Institute of Science and Technology*(湖南理工学院学报)[J], 2008, 21(3): 37
- [15] Cao Weichan(曹伟产), Liang Shuhua(梁淑华), Wang Xianhui(王献辉) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2010, 15(4): 350

Preparation of New Copper-Tungsten Alloy by Grading Tungsten Powder

Zou Juntao, Wang Yuanyuan, Yang Xiaohong, Xiao Peng, Liang Shuhua

(Key Laboratory of Electrical Materials and Infiltration Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Traditional CuW alloy prepared by tungsten powder with single particle size is difficult to meet the requirement of electrical contact of the high-frequency switching capacitor switch. In this paper, tungsten powders with three kinds of particle size (supermicron, micron and submicron) were used to prepare novel CuW alloy. The microstructure of the CuW alloy was analyzed by field emission scanning electron microscopy and the arc breakdown properties were investigated. The results show that CuW alloy prepared by grading tungsten powders can form a variety of W-W sintered necks, which strengthen tungsten skeleton; therefore, distribution of the Cu phase becomes more uniform and more dispersed. As a result, the hardness and electrical conductivity of the CuW alloy is 30%~40% higher than the national standard, and the CuW alloy has a higher resistance of voltage strength. In addition, the bonding strength of the CuW/CrCu prepared by grading tungsten powder is 40%~60% higher than the national standard.

Key words: CuW alloy; grading; voltage resistance strength; bonding strength

Corresponding author: Zou Juntao, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312185, E-mail: zoujuntao@xaut.edu.cn