

热化学方法制备钨铜合金及性能研究

刘孙和^{1,2} 郑子樵¹

(1.中南大学材料学院 湖南 长沙 410012; 2.株洲硬质合金集团 湖南 株洲 412000)

摘 要 采用热化学方法制取钨铜合金,并将其电导性能和拉伸强度与熔渗法制取的钨铜合金进行了比较。实验证明:热化学方法制得的钨铜合金主要性能得到了改善。

关键词 复合 热化学 传导性 穿晶断裂

1 前言

目前大多数应用的钨铜复合材料都是以钨为主的钨铜材料,含钨量为 50%~90%(质量分数)。但是,近年来,根据使用性能的要求和钨铜材料的发展,也开发了含铜 60%~90%(质量分数),即含钨 10%~40%的细晶的高铜型钨铜复合材料。国内外比较常用的生产方法主要有混料法和渗铜法。理论上讲,混料法可以生产任何成分配比的钨铜合金,但使用传统的较粗大颗粒的原料粉末进行压型和烧结很难获得均匀致密的合金。渗铜法理论上可以制备 8%~40%铜含量(质量比)的钨铜合金,通过熔融铜对钨骨架的渗入达到致密效果,但实践中,对钨骨架的强度、孔隙度及孔隙大小和分布,制备工艺等要求非常高,而且不同孔隙度要求不同的骨架制备方法和工艺参数,难度是相当大的。

最近十几年以来围绕原料粉的制备方法和合金的成型、致密进行了各种探索。其中比较典型的有:(1)对原料混合粉的预合金化处理:如通过机械/高能球磨使粉末变细甚至微合金化,增加粉体活性,有利于烧结致密;(2)制备钨与铜的包覆粉:主要是钨包铜粉介绍较多,方法有将二者的氧化物、化合物或化合物溶液先掺在一起,进行干燥煅烧、还原等工序,制得包覆粉;(3)制备超细/纳米粉:方法有球磨、制备粉末时添加颗粒长大抑制剂、改变原料种类和形态等;(4)注射成型:这种方法非常适宜于制备形状复杂

不易于机械加工成型的小零部件,但制备工艺较复杂;(5)热压成型:将预先配好的混合料装入模腔中,在高温高压条件下进行快速成型,实现坯块压制与烧结一体化,并达到致密的效果。另外还有等离子弧焊烧结、真空烧结、带压烧结、微波烧结等多种方法,这里就不一一赘述。

2 试验方法

本实验研究了通过热化学方法生产包覆粉(WCu25型),进而制取钨铜合金的可行性。

原料:三氧化钨(纯度 99.95%)、氧化铜

主要设备:煅烧炉、氢气还原炉、500T 油压机、马弗炉

实验过程:将以上两种原料粉按比例混合均匀,过 60 目筛,在煅烧炉中于 800℃左右煅烧 2 小时,再将煅烧物进行还原制得包覆粉,然后在 180MPa 压力下压制成型,送马弗炉进行烧结。

检测:用扫描电子显微镜观察粉末和合金断面形貌;X 射线能谱仪分析成分;激光透射法测定粉末粒度分布;拉伸机测抗拉强度;QJ57 电桥测电导率;阿基米德浮力原理测密度。

3 结果与讨论

3.1 原料

所采用蓝钨、氧化铜粉形貌的电镜照片如图 1

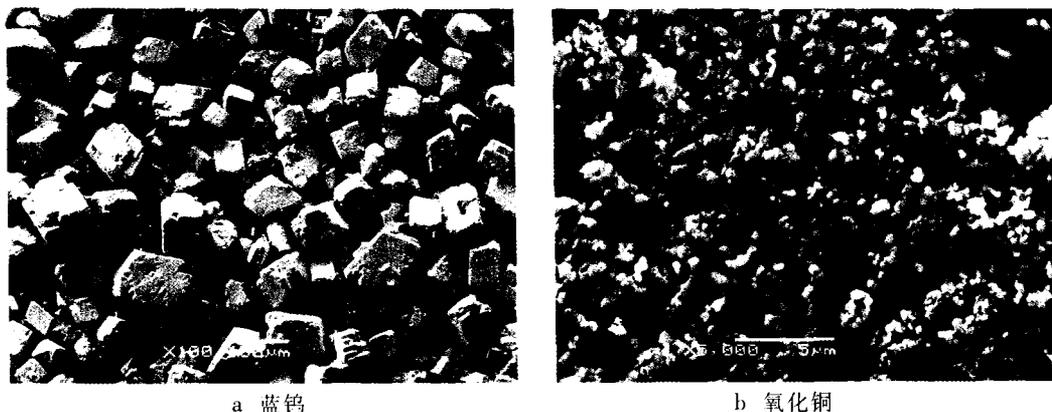


图 1 原料粉末形貌

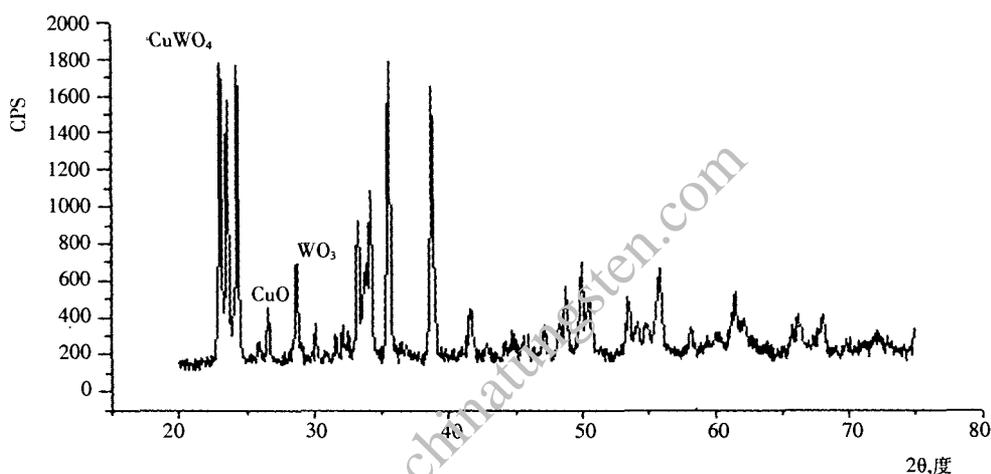


图 2 煅烧生成物的 X 射线衍射谱

所示。

从图片可以看出原料粉颗粒大小比较均匀,有利于形成后续的成分较均匀产物。

3.2 反应生成物

3.2.1 煅烧产物成份分析

结果: WO_3 10%; CuO 6%; CuWO_4 84%, 图谱如图 2 所示:

结果分析:由于煅烧时间不够长,反应不充分,残留有少量的三氧化钨和氧化铜。如果延长煅烧时间,会得到基本为钨酸铜的煅烧产物。

3.2.2 还原粉形貌及粒度分布

将煅烧物放入氢气还原炉中,在 $600^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ 进行还原,还原粉形貌及粒度分布如图 3、图 4 所示。

从图可以看出,粉末粒度比较单一,分布狭窄,这有利于烧结时晶粒均匀。在煅烧过程中,两种氧化物发生化学反应合成为钨酸铜(CuWO_4),钨与铜原子发生键合作用。随后的还原过程中,从微观上来说,金属铜还原时紧随着钨原子的析出,所以形成钨包铜的细颗粒粉末,并且颗粒大小比较相近。实验表

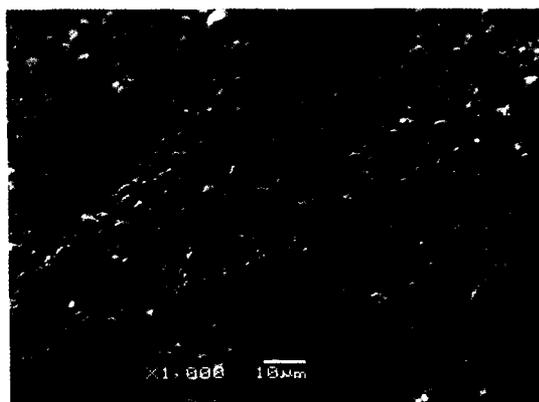


图 3 还原粉形貌

明,还原粉末表面看上去颜色发黑,与细颗粒纯钨粉颜色相似。而这种粉末压坯在烧结时,由于颗粒细小,比表面能大而容易烧结致密。

3.2.3 钨铜合金

3.2.3.1 断口形貌

将实验制得的样品和国产同类型钨铜合金进行对比分析,结果如图 5 所示:实验样品的自然拉伸断口呈现明显的穿晶断裂现象,而国内产品只有沿晶

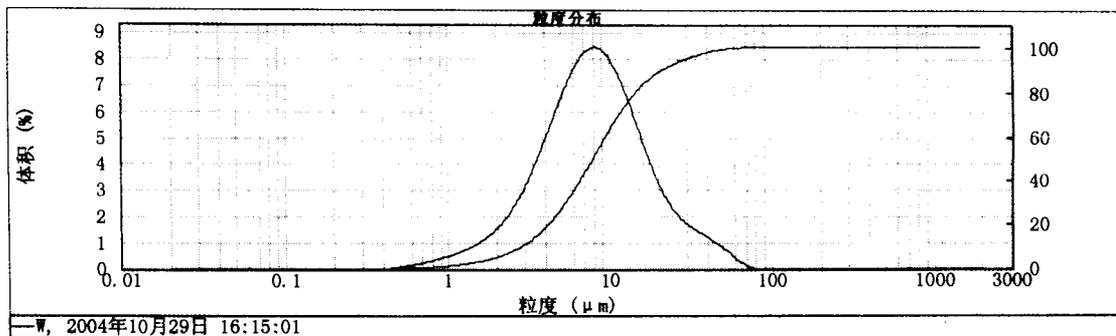


图4 还原粉粒度分布

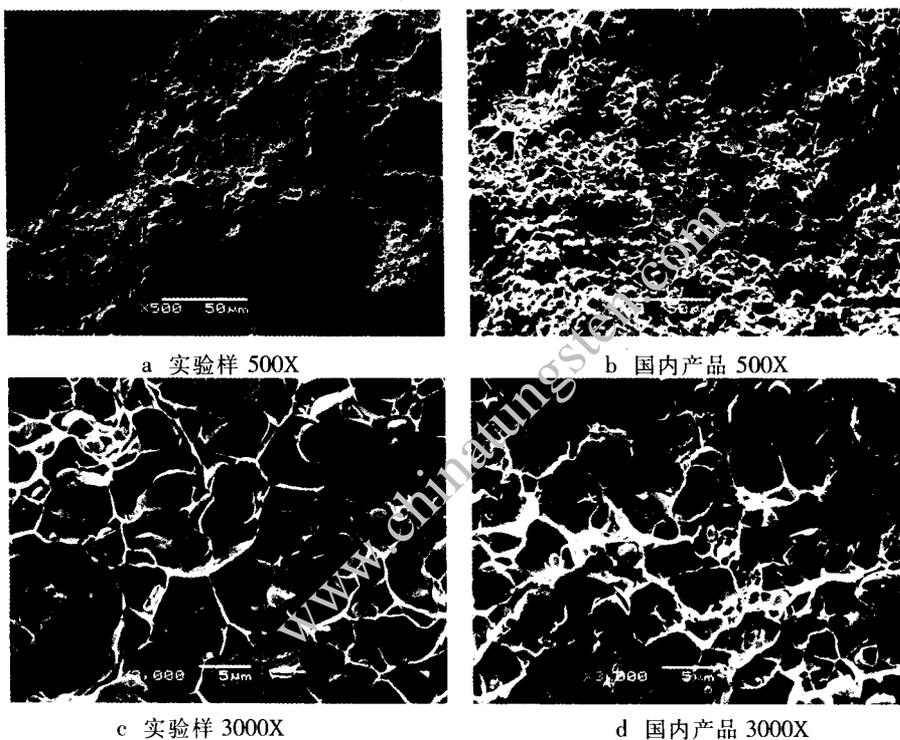


图5 钨铜合金断口

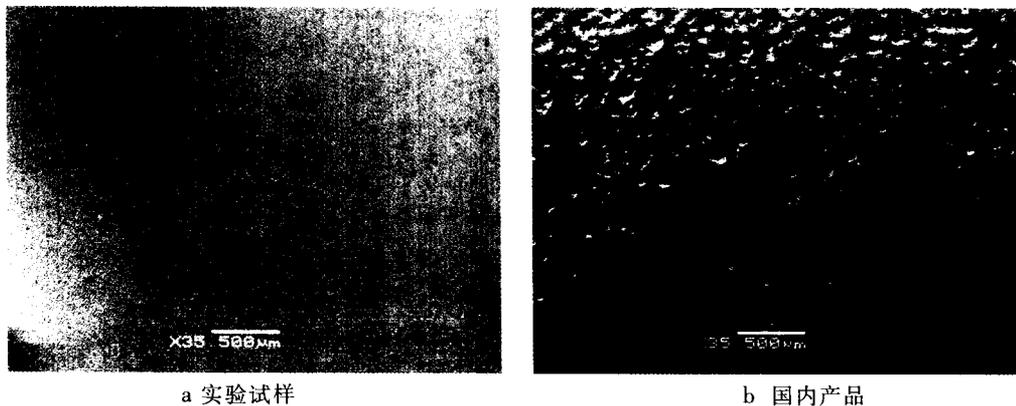


图6 钨铜电极使用后端面形貌照片

断裂现象。证明实验样在烧结时颗粒表面的钨粉发生相互焊合与重排,且结晶比较完全,进而形成牢固的钨网状骨架,大大提高了钨铜合金的内部组织结合强度,而国产钨铜合金内部颗粒结合不紧密,存在

明显孔洞,组织不均匀。

3.2.3.2 性能指标

将实验制得的样品与国内同型号产品(渗铜法制取)进行了性能指标的对比分析,结果如表1所

表 1 热化学方法与熔渗法制取的钨铜合金性能对比

电极来源	绝对密度 g/cm ³	相对密度 %	电导率 MS/m	抗拉强度 MPa
国内样品	13.64	91	17.6	360
实验样品	15.06	99.5	29	780

示。从表 1 可以看到,实验样品的电导率和抗拉强度值都大大高于国内同类型产品。

3.2.3.3 两种钨铜电极经用户使用后的端面表面形貌

从图 6 可以看出实验试样表面组织均匀细密,电极寿命长;国内产品存在明显麻坑和孔洞,电极寿命短。

钨铜合金的寿命与它本身成分、组织结构和性能密切相关。而电导率和抗拉(或抗弯)强度是钨铜电极材料的两个关键物理性能表征。钨铜合金实际是由钨和铜两相构成^[1],其导电性能主要与各相成分和孔隙度有关,当然杂质元素、晶粒大小、晶界状态等影响也较大。金属导电率 σ 遵循以下基本定律^[2]:

$$\sigma = (e^2/2m)n_e(L_e/u_e)$$

其中 e 为电子电荷、 m 为电子质量、 n_e 为有效传导电子数、 L_e/u_e 即电子运行中平均自由程与平均速度之

比,也就是平均时间。

钨包铜复合粉压坯在烧结过程中也使钨和铜得到均匀分布。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。

4 结 论

通过热化学方法先行制取钨和铜的化合物,再经过还原生产细颗粒包覆粉。用这种原料制得的钨铜合金组织均匀致密,电导率和抗拉强度等主要性能指标可以得到显著提高,因而电极寿命也大大延长。

参 考 文 献

- [1] Hyun-Ki Kang. Tungsten/copper composite plates prepared by a modified powder-in-tube method. *Scripta Materialia* 2004;51:473-477
 [2] 刘平. 钨合金功能材料 2004

收稿日期(2005-12-27)

Study on the Properties of Tungsten-copper Alloy Fabricated by Thermo-chemical Method

Liu Sunhe^{1,2} Zheng Ziqiao¹

(1. School of material science and engineering, Central South University, Hunan Changsha 410012;
 2. Zhuzhou Cemented Carbide Group Co. Ltd, Hunan Zhuzhou 412000, China)

ABSTRACT

A hybrid tungsten/copper composite powder was produced by thermo-chemical method. Electrical conductivity and tensile strength of the alloy made from the powder were compared to the domestic tungsten/copper alloy while made by infiltrating method. Chief properties of the alloy were improved by thermo-chemical method.

KEY WORDS composite, thermo-chemical, conductivity, transcrystalline fracture