

纳米 W-Cu 合金热压收缩动力学曲线特征

徐金龙 张丽英 崔凤娥 谭育新 吴成义

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

摘要 采用纳米 W-Cu 合金粉进行热压烧结, 研究热压压力、热压气氛、钨粉粒度对热压烧结收缩动力学曲线的影响, 观察和测定合金中钨晶粒的长大, 测定部分力学性能. 实验结果表明, 采用纳米 W-Cu 合金粉在 H₂ 中热压烧结的方法可以在较高压力、很低的烧结温度下制成钨晶粒的超细晶粒 W-Cu 合金, 其相对密度可达 98.8%, 高温 500℃ 的力学性能远远超过常规 W-Cu 合金.

关键词 收缩动力学曲线; 超细晶粒; W-Cu 合金; 热压

分类号 TB 383; TF 124.5; TF 125.2

W-Cu 合金具有优良的导热性能、抗电腐蚀性能, 及膨胀系数在较大范围内可调配性能, 因此 W-Cu 合金近年来在电器元件的散热片和封装材料上得到了广泛应用, 如高集成元件的热沉元件, 硒或砷化镓半导体陶瓷封装材料, 以及各种高、低压电触头材料等.

现有的 W-Cu 合金材料及传统的粉末冶金制造技术虽然工艺简单, 易于实现和控制, 但随着高新技术产业对材料性能要求的提高, 原有材料及工艺已不能满足要求, 有必要寻求新技术, 以获得组织更均匀, 钨晶粒更细小的 W-Cu 合金材料^[1,2].

近年来, 纳米级 (W-Ni-Fe) 合金烧结收缩动力学曲线的研究结果表明^[3,4], 当 W 粉的粒径进入到 120~300 nm 以下时, 烧结过程中合金的开始收缩温度、剧烈收缩温度以及在均速升温条件下收缩速率与温度的关系等与常规合金有较大差异, 这是众多科研工作者和厂家很感兴趣的问题. 但是, W-Cu 超细颗粒合金在压力下的烧结致密化特征目前文献报道很少. 本文将重点研究纳米级超细 W-Cu 合金粉在热压条件下的致密化特征, 讨论其在真空, H₂, N₂ 气氛下的烧结行为, 测定压坯在压力状态下的烧结收缩动力学曲线,

并和常规粉末的收缩动力学曲线进行对比.

1 实验原材料及设备

1.1 原材料及技术条件

实验中采用的粉末有常规粗颗粒 W 粉 (2.5 μm)、纳米级超细 W-Cu 合金粉及纳米级 Cu 粉. 粗颗粒 W 粉是常规工业氢还原钨粉; 纳米超细 W-Cu 合金粉是用超声喷雾热转化法^[5-7]制备的 WO₃-CuO 纳米复合氧化物粉末, 低温 H₂ 还原制备而成; 纳米 Cu 粉是用溶液还原法经洗涤、沉淀、干燥制成的粉末. 用剪切混合法与粗 W 粉制成 W-Cu 混合粉. 各种粉的主要技术参数见表 1. 混合粉的成分均为 W+30% Cu (质量分数).

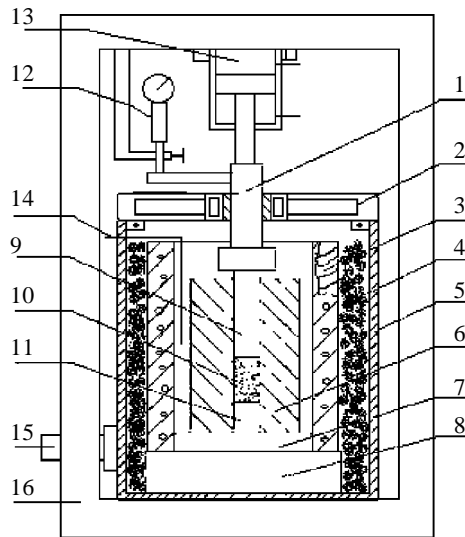
1.2 实验设备

热压炉如图 1 所示. 采用钼丝加热, 温度能达到 1400~1500℃. 用上部加压油缸加压, 同时有水冷装置, 以防止外壳材料过热. 该设备可以在真

表 1 常规 W 粉及超细 W-Cu 合金粉技术标准
Table 1 Technique parameters for conventional W and ultrafine W-Cu powders

项目	常规粗 W 粉	纳米 W-Cu 合金粉 (II)	纳米 Cu 粉 (III)
	(I)		
合金成分	W	W-30%Cu	Cu
粒度 /μm	2.5	≤0.12	<0.1
氧质量分数/%	<0.08	<0.01	<0.02
碳质量分数/%	<0.012	<0.012	<0.010
其他杂质/%	<0.005	<0.005	硫酸根<0.02

收稿日期 2002-06-10 徐金龙 男, 24 岁, 硕士研究生
* 国家 863 攻关项目 (No.2002AA331090), 国家自然科学基金资助项目 (No.50074007, No.50004001)



1—加力杆 2—水冷炉盖 3—加热炉 4—保温材料
5—外炉壁 6—阴模 7—垫铁 8—炉底座
9—上模冲 10—粉末压坯 11—下模冲 12—千分表
13—加压油缸(50kN) 14—热电偶 15—抽真空通气管
16—受力门框

图1 热压设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of hot pressing equipment

空(真空度可达 2×10^{-2} Pa), H_2 , N_2 等多种烧结气氛中使用. 最高压力可达 50 kN, 最大收缩量程 20 mm, 测量精度为 ± 0.001 mm.

2 实验方法

研究热压压力对收缩动力学曲线的影响, 采用的热压压力分别为 50, 75, 125 MPa. 用纳米级 W-Cu(II) 合金粉, 热压气氛均在真空(4 Pa)下, 升温速度均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

研究热压气氛对纳米级 W-Cu 合金粉收缩动力学曲线的影响, 采用的气氛分别为真空(4 Pa), H_2 , N_2 (流量 250 mL/min). 热压压力均为 75 MPa, 升温速度均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

研究 W 粉粒度对合金收缩动力学曲线的影响, 采用的 W 粉粒度分别为: $2.5 \mu\text{m}$ W 粉并与粒度 $< 100 \text{ nm}$ 的 Cu 粉制备混合粉; $0.12 \mu\text{m}$ W-Cu 合金粉, 其中 W 粉粒度 $\leq 0.12 \mu\text{m}$.

热压超细晶粒 W-Cu 合金的组织结构研究. 重点研究 W 晶粒的长大程度及合金最终 W 晶粒尺寸.

具体操作是将粉末按一定比例混合好装入模具内, 先在室温下预压到一定高度, 然后放入热压炉中. 在预定的气氛中开始升温、加压到预定压力并保持恒压压制. 记录粉末压坯在升温过

程中的温度与时间、收缩量与时间的数据. 绘制收缩动力学曲线, 然后将收缩量求导, 得出收缩速率, 并求出与温度的关系, 绘制收缩速率与温度关系曲线.

3 实验结果与讨论

3.1 热压压力对收缩动力学曲线的影响

图2是纳米 W-Cu 合金粉(II)在真空(4 Pa)条件下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度加热在 50 MPa 压力下热压的收缩动力学曲线特征. 由图 2(a)可以看出: 在烧结过程中, 没有膨胀现象. 粉末压坯开始收缩的温度为 450°C ; 随着温度的上升, 其收缩也逐渐加快, 到 1165°C 左右达到最大, 然后收缩开始减缓. 将不同温度下的收缩量对温度求导, 可以得到不同温度下的收缩速率, 显然可得到收缩速率和温度的关系(见图 2(b)). 从图 2(b)可以看出, 热压压力为 50 MPa 时, 最大收缩速率对应的温度为 1165°C .

图3和图4为纳米 W-Cu 合金粉(II)在真空

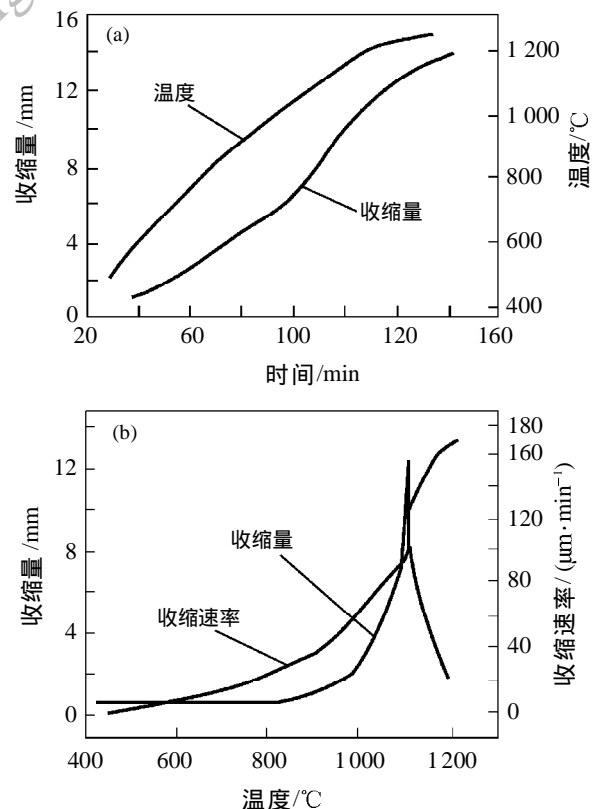


图2 纳米 W-Cu 合金的收缩动力学曲线. 真空(4 Pa), 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 热压压力 50 MPa

Fig.2 Shrinkage kinetic curves of nano-scaled W-Cu alloy. The vacuum is 4 Pa, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, and the pressure of hot pressing is 50 MPa

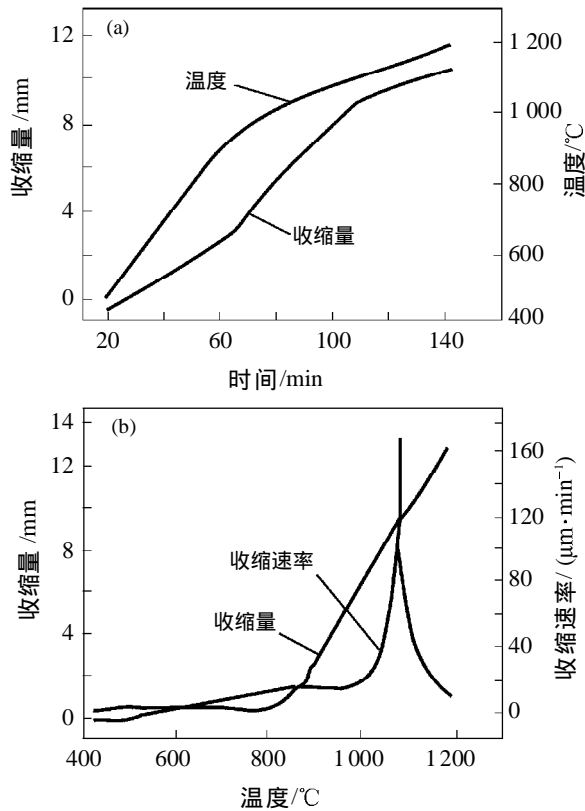


图3 纳米 W-Cu 合金的收缩动力学曲线. 真空(4 Pa), 升温速度 10 °C/min, 热压压力 75 MPa

Fig.3 Shrinkage kinetic curves of nano-scaled W-Cu alloy. The vacuum 4 Pa, 10 °C/min, and the pressure of hot pressing 75 MPa

(4 Pa)条件下以 10 °C/min 加热, 热压压力分别为 75 MPa 和 125 MPa 时的收缩动力学曲线. 由图 3 和图 4 可以看出, 其对应的起始收缩温度和最大收缩速率对应的温度简称最大收缩温度分别是 500, 1075 °C 和 670, 850 °C.

对照图 2~图 4 可以看出: 在加热条件基本相同的情况下, 压力对 W-Cu 合金粉的起始收缩温度影响非常明显, 表现为随压力增高粉末压坯的开始收缩温度增高, 由 450 °C 分别增至 500 °C 和 670 °C; 但最大收缩温度随着热压压力的增高而明显下降, 分别由 1165 °C 降至 1075 °C 和 850 °C. 在 50 MPa 热压压力时, 开始收缩温度到最大收缩温度的温度区间为 450~1165 °C, 在其他两个热压压力下的温度区间分别为 500~1075 °C, 670~850 °C. 三个温度区间跨越的温度宽度分别为 715, 575, 180 °C. 上述现象说明随着热压压力升高, 最大收缩温度向低温转移, 而且热压压力愈高, 起始温度与最大收缩温度跨越的温度区宽度变窄.

3.2 不同烧结气氛对合金收缩动力学曲线的影响

图 3, 图 5, 图 6 是采用表 1 中的纳米 W-Cu 合

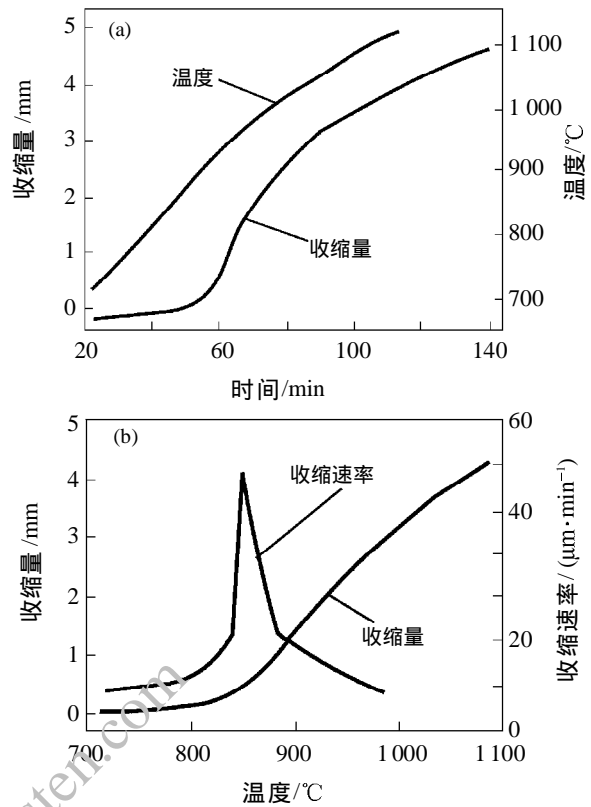


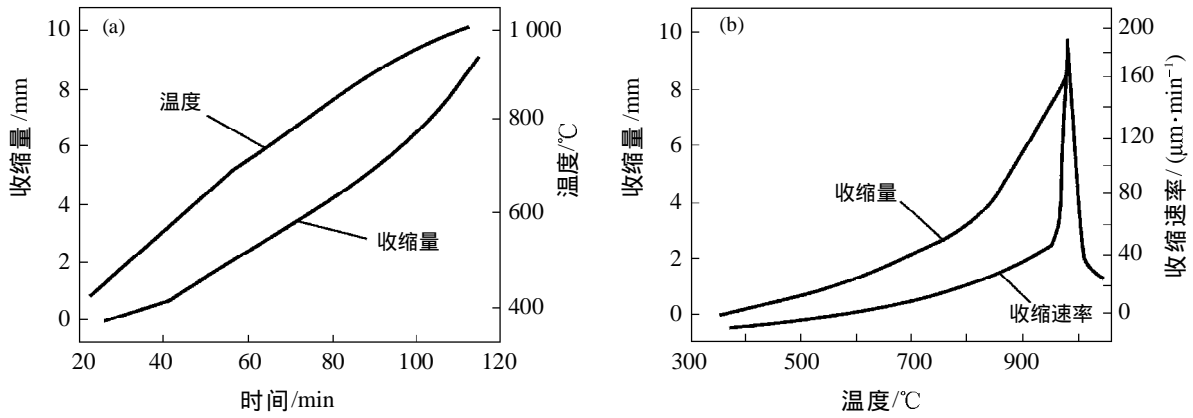
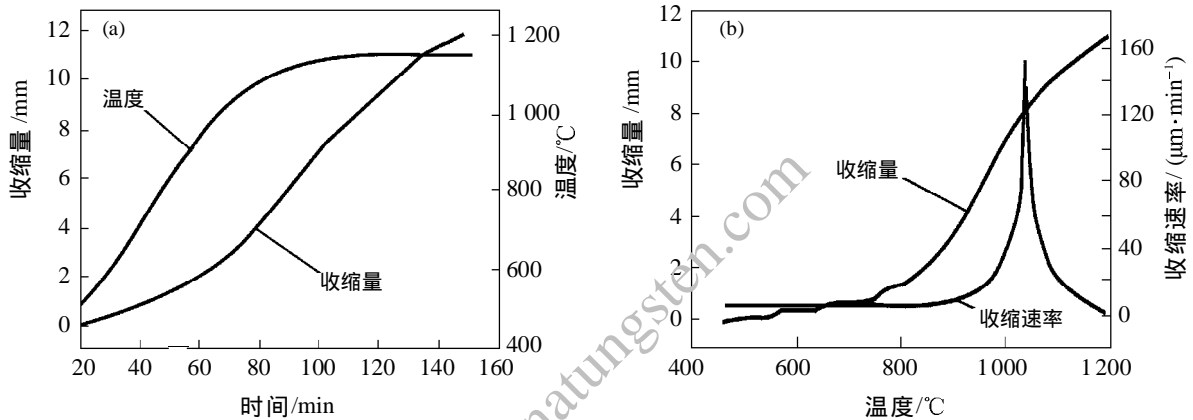
图4 纳米 W-Cu 合金的收缩动力学曲线. 真空(4 Pa), 升温速度 10 °C/min, 热压压力 125 MPa

Fig.4 Shrinkage kinetic curves of nano-scaled W-Cu alloy. The vacuum 4 Pa, 10 °C/min, and the pressure of hot pressing 125 MPa

金粉(II), 分别在真空(4 Pa), H₂和 N₂(流量均为 250 mL/min)气氛下的热压收缩动力学曲线. 其热压压力均为 75 MPa, 升温速度均为 10 °C/min.

从图 5(a)中可以看出: 在通 H₂的条件下, 粉末压坯的开始收缩温度有所降低, 为 360 °C; 随着温度的升高, 收缩加快, 到 970 °C 左右时达到最大值, 随后收缩急剧减缓, 很快停止. 从图 5(b)可以看出, H₂气氛下最大收缩速率出现的温度是 970 °C. 这主要是因为 H₂具有还原性, 能够除去粉末颗粒表面的氧, 使 W, Cu 颗粒表面活性提高, 改善它们的烧结性能, 从而能够使开始收缩温度提前, 最大收缩温度降低.

图 6 是纳米 W-Cu 合金粉(II)在 N₂气氛下, 75 MPa 压力, 10 °C/min 的热压收缩动力学曲线. 由图可知: 在通 N₂(250 mL/min)的条件下, 粉末压坯的开始收缩温度为 500 °C 左右; 随着温度的升高收缩加快, 1050 °C 左右收缩速率达到最大值; 随后收缩急剧减缓直至停止. 由图 6(a)和图 3(a)比较可知当热压压力相同时, N₂气氛下的热压收缩和在真空条件下的热压收缩差别不是很大.

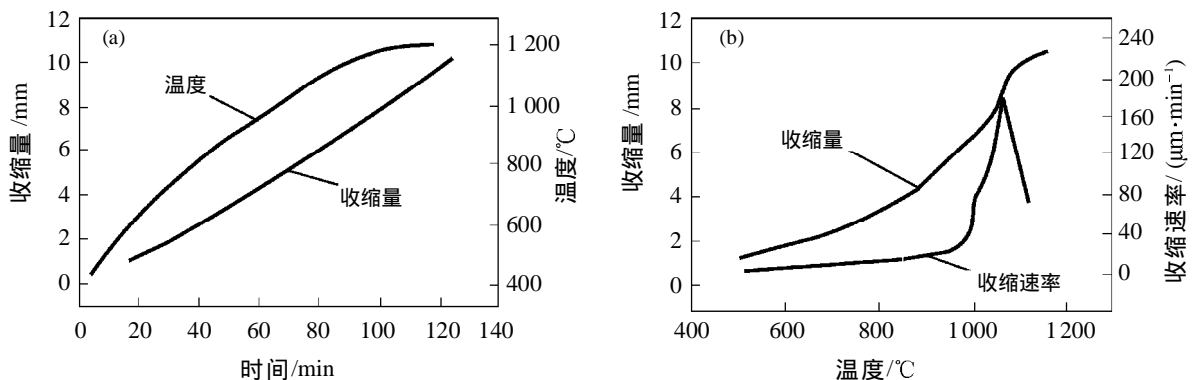
图5 纳米 W-Cu 合金的收缩动力学曲线. H₂ 气氛, 10 °C/min, 热压压力 75 MPaFig.5 Shrinkage kinetic curves of nano-scaled W-Cu alloy. H₂ atmosphere, 10°C/min, the pressure of hot pressing 75 MPa图6 纳米 W-Cu 合金的收缩动力学曲线. N₂ 气氛, 10 °C/min, 热压压力 75 MPaFig.6 Shrinkage kinetic curves of nano-scaled W-Cu alloy. N₂ atmosphere, 10°C/min, the pressure of hot pressing 75 MPa

这是因为 N₂ 气和真空条件均不能像 H₂ 那样有效的还原和活化烧结合金颗粒表面, 所以粉末压坯的开始收缩温度和剧烈收缩温度均变化不大.

3.3 W 粉粒度对合金收缩动力学曲线的影响

图 7 是粗颗粒钨粉 (2.5 μm) 与纳米铜粉经高速剪切机混合 15 min 制成的 W-30%Cu (质量分数) 合金粉在 75 MPa 压力下、10 °C/min 升温速度、H₂ 气氛中热压的收缩动力学曲线. 由图可以看

出: 常规粗颗粒 W-Cu 合金粉的开始收缩温度约为 500°C; 随着温度的升高, 在 600°C 附近收缩速率加快; 当温度升高到 950°C 后, 收缩速率快速增大; 在 1060°C 达到最大值, 随后收缩速率减小并很快停止收缩. 和图 5 相比较可知, 常规粗颗粒钨粉压坯在 H₂ 中的开始收缩温度比纳米 W-Cu 合金的开始收缩温度 (360°C) 高 140°C, 最大收缩温度 (1060°C) 比相同条件下纳米粉末压坯的温

图7 常规粗颗粒 W-Cu 合金的收缩动力学曲线. H₂ 气氛, 10 °C/min, 热压压力 75 MPaFig.7 Shrinkage kinetic curves of conventional W-Cu alloy powders. H₂ atmosphere, 10°C/min, the pressure of hot pressing 75 MPa

度(970℃)要高约90℃.

3.4 合金组织结构观察

图8是纳米W-Cu合金经1200℃热压烧结所得合金组织的SEM图.其工艺参数压力75MPa;升温速度约10℃/min;气氛为真空.图中白颜色点为W颗粒,灰颜色为Cu,在W和Cu之间分布着的黑色球形点是孔隙.

从图8中可以看出经热压烧结后W晶粒基本呈球形,分布均匀,孔隙度很小,W晶粒的大小约为0.3~0.5μm.这说明在1100~1200℃热压烧结过程中W晶粒的长大不是很严重,仅为2.5~4.5倍.是由于热压能够有效降低烧结温度,缩短烧结时间,从而有利于得到超细晶粒的W-Cu合金.这一结果比常规W-30%Cu合金中的W晶粒(平均晶粒为60~80μm)细约10~15倍,显然这种超细晶粒W-Cu合金将具有优越的超塑性,这对制备W-Cu合金超薄箔片十分有利.

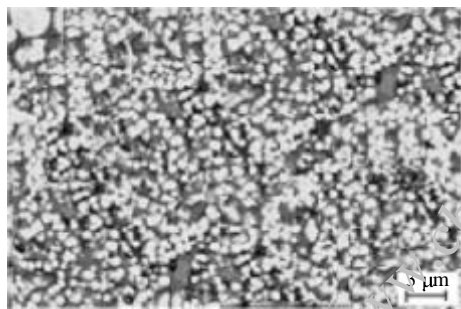


图8 超细晶粒W-30%Cu热压合金组织的SEM照片.75MPa,10℃/min,真空(4Pa),最高温度1200℃,保温15min,相对密度98.8%

Fig.8 The SEM image of the ultrafine grained W-30%Cu alloy sintered with hot pressing. The vacuum 4 Pa, 10℃/min, the pressure 75 MPa, the highest temperature 1200℃, the soaking time 15 min, the relative density 98.8%

经过相关性能测试,用纳米W-Cu粉热压的超细晶粒W-30%Cu合金相对密度为98.8%,硬度HRB 88.5,在500℃空气下抗压强度 $\sigma_b > 290$ MPa,应变量 $\epsilon_b = 4.1\%$,弹性模量 $E = 2000$ MPa,而常规混压烧工艺在1200℃生产的粗晶粒(原始W颗粒2~4μm),W-Cu30%合金相对密度只有65%,在500℃空气中的抗压强度仅为54.7MPa,若用粗颗粒2.5μm W粉在同样条件下采用1200℃热压法生产的合金,其相对密度最高只有80%,硬度HRB 69,500℃的抗压强度仅为 $\sigma_b \leq 150$ MPa,压缩应变量只有2%.

4 结论

(1)热压压力对收缩动力学曲线有明显影响.热压压力越高,起始收缩温度越高,最大收缩温度越低.在压力分别为50,75,125MPa时,相应的起始收缩温度、最大收缩温度分别为:450,1165℃;500,1075℃;670,850℃.

(2)气氛对热压收缩动力学曲线有明显影响.H₂气可同时降低开始收缩温度和最大收缩温度,与真空和N₂气氛相比在同样压力下(75MPa),三者跨越的温度区间分别为:H₂,360~970℃;N₂,500~1050℃;真空,500~1070℃.

(3)W粉粒度对收缩动力学曲线有明显影响,在75MPa H₂气氛下纳米级W-Cu合金粉末比常规粗颗粒(2.5μm W粉)合金的起始收缩温度低140℃,最大收缩温度低90℃.两者跨越的温度区间分别为:纳米细W粉,360~970℃;粗W粉500~1060℃.热压条件下超细W-Cu合金的烧结致密化能达到相对密度98.84%,接近热等静压产品的密度,合金的组织分布均匀,力学性能较常规粗颗粒合金有较大提高.

(4)用纳米W-Cu合金粉在1200℃H₂中热压的超细晶粒W-Cu合金中,W晶粒长大约2.5~4.5倍,平均W晶粒 ≤ 0.5 μm,合金相对密度最高达98.8%,硬度HRB 88.5,在500℃空气中的抗压强度 $\sigma_b \geq 290$ MPa, $\epsilon_b = 10\%$.显然这种合金比常规粗颗粒合金具有更高的强度和韧性.

参 考 文 献

- 1 Park Jongku. Micro-structural change during phase sintering of W-Ni-Fe alloy [J]. Metall Trans A, 1989, 20A: 837
- 2 杨自勤,贾成厂,甘乐,等.机械活化粉末制备W-Cu合金的微观组织[J].北京科技大学学报,2002,24(2):115
- 3 张丽英,晏洪波,吴成义,等.纳米级超细晶粒硬质合金烧结收缩动力学曲线特征的研究[J].粉末冶金工业,2000,10(5):15
- 4 王俊,张丽英,郭志猛,等.超细晶粒W-Ni-Fe合金烧结收缩动力学特征[J].北京科技大学学报,2002,24(2):107
- 5 张丽英,吴成义.一种超细晶粒钨镍铁系高比重合金的制造技术[P].中国发明专利,01109075.8.2001
- 6 张丽英,吴成义.一种超细晶粒钨-铜合金的制造方法[P].中国专利,ZL 01144212.3.国际专利,C22C 27/04.2001

7 吴成义, 张丽英. 环缝谐振式气流超声雾化喷嘴. 中

国专利, ZL 94247337.X, 1994

Shrinkage Kinetics of Nanoscaled W-Cu Alloy during Hotpressing Sintering

XU Jinlong, ZHANG Liying, CUI Feng'e, TAN Yuxin, WU Chengyi

Materials Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT The effect of pressure, gas atmosphere and W particle size on the shrinkage kinetic curve of nano-scaled W-Cu composite powders during hot pressing were studied. The growing of W grains in W-Cu alloys was analyzed. Some mechanical properties were measured. The results show that, using composite nano-powders of W-Cu, the nano-scaled W-Cu alloy in which W particle size is not more than 0.5 μm can be obtained through hot pressing in H_2 atmosphere and under a high pressure of 75 MPa at low sintering temperatures of 970~1200 $^{\circ}\text{C}$. The relative density of the ultrafine grained alloy can reach 98.8%. The mechanical properties at 500 $^{\circ}\text{C}$ greatly exceed those of the conventional W-Cu alloy.

KEY WORDS shrinkage kinetic curve; ultrafine grain; W-Cu alloy; hot pressing

(Journal of University of Science and Technology Beijing, Volume 11, Number 1, February 2004, Page 44)

Theoretical determination of thermal diffusivity of composite material

Thomas Kabayabaya, Fan Yu, and Xinxin Zhang

Department of Energy Engineering, Mechanical Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT A very simple model based on the Quadrupole method was used in the theoretical analysis of thermal diffusivity of composite materials of Cu-PVC, PVC-Cu-PVC, and Cu-PVC-Cu. The use of MATLAB software with a return to real space using the Stehfest algorithm makes the time of calculation very short. The thermal responses on the rear face of each considered sample, which determine the thermal diffusivity were represented. A mathematical demonstration which confirmed the results was given. Thermal diffusivity determined from the rear face thermal responses were compared with the results of the thermal diffusivity calculated by considering the composite materials to be homogeneous, and a discussion on the two kinds of results was provided.

KEY WORDS thermal diffusivity; composite material; thermal conductivity; heat conduction; quadrupole method