

文章编号:1673-9981(2010)01-0030-06

铜含量对热挤压致密 W-Cu 合金组织性能的影响

李达人^{1,2}, 蔡一湘¹, 刘祖岩², 于洋², 王尔德²

(1. 广州有色金属研究院粉末冶金研究所, 广东 广州 510650;
2. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:通过对不同铜含量(Cu质量分数20%~50%)的W-Cu混合粉末进行热挤压,获得了具有不同成分配比的W-Cu合金,并研究了铜含量对热挤压坯料组织和性能的影响。结果表明,随着铜含量的增加,热挤压坯料的相对密度增加,同时相对导电率、相对热导率和硬度值也提高。当铜含量比较低(Cu质量分数20%~30%)时,挤压坯中的钨出现微小变形。当铜含量比较高(Cu质量分数40%~50%)时,挤压过程中钨相形态基本不发生改变,主要是铜相变形。

关键词:W-Cu合金;铜含量;热挤压;粉末致密化
中图分类号:TG 146.4 **文献标识码:**A

钨铜合金材料是由高熔点的钨和导电、导热性能良好的铜所制成的不互溶的复合材料。它综合了钨与铜的特性,已被应用于真空开关电触头材料、电热合金和高密度合金、电阻焊、电火花加工和等离子电极材料、电钎等电加工用的电极和砧块,电子封装材料,计算机中央处理系统、大规模集成电路的引线框架,固态微波管等电子器件的热沉基片等^[1-4]。

由于钨铜之间互不相溶,两者之间仅形成假合金,所以常规的冶金法难以生产高致密化的钨铜材料。然而应用于某些特殊场合的钨铜复合材料对其性能提出了更高的要求。例如,应用于微电子技术的钨铜材料,需要很高的质量和性能,如高密度、高组织均匀性和高的热、电性能,以及良好的可加工性,这与常规使用的钨铜材料对质量的要求完全不同,因此,钨铜材料的制取工艺必须要有一个新的飞跃^[5-8]。

钨铜合金具有较低的塑性,其压力加工比较困难,特别是对含铜量低的钨铜合金至今未得到很好的解决。因此,本文开展了铜含量对热挤压致密钨铜合金组织和性能的研究,分析了钨铜合金中铜含量变化对组织性能的影响。对于研究钨铜合金的变形

机理及制定合理的热加工工艺参数等有着重要的意义。

1 实验部分

实验用铜粉粒度为50 μm,纯度为99.9%;钨粉纯度为99.9%,粒度为0.8 μm。按照不同铜含量配比将粉末放入高能球磨机球磨桶内球磨混粉。为了防止球磨过程中粉末氧化,球磨桶密封好并抽真空,之后充入高纯氩气(99.99%),重复一次后充入氩气达0.15 MPa。球磨时球磨桶壁采用循环水冷却,球料质量比为5:1,转速为150 r/min。混合粉末经单向冷压,获得直径40 mm,高40 mm的冷压坯,然后在1100 ℃、以挤压比约为10.4进行热挤压。热挤压的设备为315吨四柱式液压机,在挤压前将模具预热至300 ℃。

采用排水法测量坯料的体积,并计算坯料的相对密度。采用S-570型扫描电子显微镜、S-4700型场发射扫描电镜观察材料显微组织。采用HVS-5型数显小负荷维氏硬度计测量材料维氏硬度。每个试样取七点平均值。用HZ2522型数字灵敏微欧表测量

收稿日期:2010-01-05

作者简介:李达人(1981--),男,工程师,博士。

电阻,试样尺寸均为 D1mm×10mm,电阻率按 $\rho=R \times S/L$ 计算,并转换为 IACS 标准值.使用热导仪测定材料热导率和热膨胀系数.

2 实验结果与讨论

2.1 冷压制坯

预成形坯的密度是影响材料性能的重要参数,一般来说预成形坯密度越大,不仅需要较大吨位的设备,而且也降低了模具的使用寿命.本节采用刚性模常温单向压制方法研究了不同铜含量钨铜粉末的冷压制特性.

复合粉末的冷压坯密度在一定程度上影响着坯料烧结后的密度.一般冷压坯料的密度越高,越有利于最终密度的提高.W,Cu 粉末混合后,其理论密度 ρ_m 可根据下式计算:

$$\rho_r = \rho / \rho_m \times 100\% \quad (1)$$

$$\rho_m = 1 / (m_1 / \rho_1 + m_2 / \rho_2) \quad (2)$$

其中 ρ_r 为相对密度,单位 g/cm^3 ; ρ 为实际测量密度,单位 g/cm^3 ; m_1 和 m_2 分别为 W 和 Cu 的质量分数; ρ_1 和 ρ_2 分别为 W 和 Cu 的理论密度,单位 g/cm^3 .

表 1 给出了不同成分钨铜合金计算得到理论密度值.

表 1 不同成分钨铜合金的理论密度

Table 1 The theoretical density of W-Cu alloy with different compositions

合金	WCu10	WCu20	WCu30	WCu40	WCu50
$\rho_{comp} / (g \cdot cm^{-3})$	17.303	15.681	14.337	13.205	12.238

图 1 为在 800 MPa 压力下钨铜粉末冷压坯相对密度与铜质量分数之间的关系.从图 1 可看出,随着铜质量分数的增加,冷压坯压制性能变好,相对密度上升.这是因为在需要依靠粉末颗粒塑性变形来填充孔隙的冷压过程的第二阶段,钨颗粒很难变形.随着铜含量的增加,钨颗粒占的比例越来越小,使得冷压坯致密效果增加,相对密度上升.当铜质量分数大于 40% 以后相对密度增加变得缓慢,此时铜的体积分数已经超过 60%,再增加铜的含量对致密化效果影响不大.

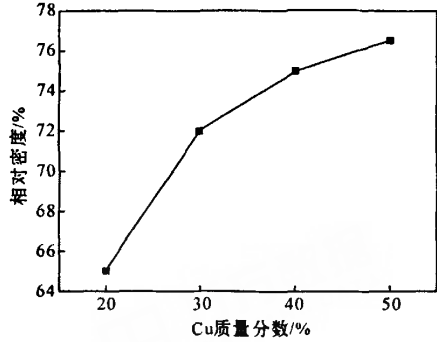


图 1 铜含量与相对密度的关系

Fig. 1 The relationship between percentage composition of Cu and relative density

2.2 热挤压致密

图 2 为在不同总挤压比的模具上,1100 °C 挤压不同铜含量的坯料相对密度的变化曲线.从图 2 可以看出,随着铜含量的增加,挤压坯的相对密度增加,挤压力降低.这是由于随着铜含量的增加,冷压坯的相对密度提高,同时降低了挤压过程中的挤压力,有利于坯料的致密化.随着总挤压比的增加,坯料的相对密度增加.总挤压比的增加,使得挤压过程中体积变形和塑性变形增加,有利于坯料内部孔隙的消除,提高致密度.当总挤压比大于 14.8 以后,坯料的相对密度增加变得不明显,总挤压比对挤压致密的影响效果减弱.

从图 2 还可以看出,对于钨含量较高的 WCu20 和铜含量较高的 WCu50 坯料,总挤压比的增加对提高其相对密度影响效果很小.对于 WCu20 坯料,由于铜含量很低,挤压过程中铜填充内部孔隙比较困难,留下很多钨相之间的孔隙,而对于钨相,挤压温度又显得过低,在该温度下挤压,即便进一步增加挤压比,钨相的变形和焊合仍然十分困难,所以相对密度较低,且不随挤压比增大而发生大的变化.对于 WCu50,由于铜含量很高,在较小的挤压比下就能达到很好的挤压效果,液相铜充分填充坯料内部孔隙,可获得很高的相对密度,仅留下局部一些难以消除的细小孔隙(如:钨相之间的闭孔隙),这时候即使进一步提高挤压比,对提高相对密度的帮助也不太大.而对于铜含量处于两者之间的坯料,提高挤压比对提高坯料相对密度的效果还是很明显的.

图 3 为在总挤压比 10.4 和 1100 °C 的条件下,挤压不同铜含量的坯料挤压力的变化情况.从图 3

可以看出,随着铜含量的增加,挤压力降低。

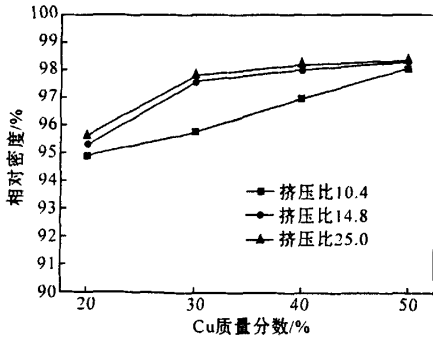


图2 不同挤压力下坯料相对密度随铜含量变化曲线

Fig. 2 The relationship between percentage composition of Cu and relative density under different extrusion ratios

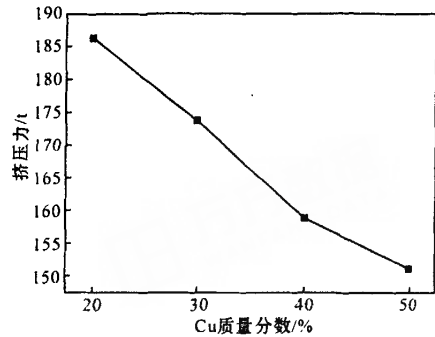


图3 坯料挤压力随铜含量变化曲线

Fig. 3 The relationship between percentage composition of Cu and extrusion force applied to billet

2.3 热挤压坯料的组织与性能

2.3.1 挤压坯的显微组织

图4为在1100℃和总挤压力10.4下,不同铜含量挤压坯的扫描电镜照片。

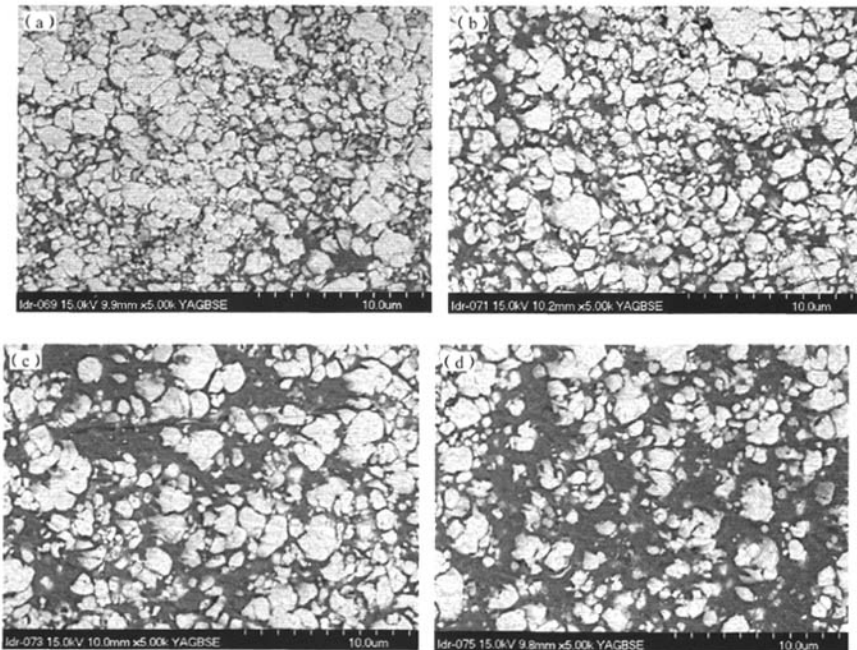


图4 不同铜含量挤压坯纵截面 SEM 照片

(a) $w(\text{Cu}) = 20\%$; (b) $w(\text{Cu}) = 30\%$; (c) $w(\text{Cu}) = 40\%$; (d) $w(\text{Cu}) = 50\%$

Fig. 4 The longitudinal SEM graphs of billets with different content of Cu

从图4可以看出,当铜含量比较低时($w(\text{Cu})$ 为20%~30%),挤压坯中的钨颗粒出现了微小的变形,沿挤压方向拉长;而当铜含量比较高的时候($w(\text{Cu})$ 为40%~50%),钨颗粒的形态基本不发生改变.这是由于当铜体积分数增加以后,硬质的钨相被铜相包裹着,主要与柔软的铜相接触,在热挤压过程中迫使铜相首先发生形变,而钨颗粒本身不发生变化.

2.3.2 挤压坯的性能

图5和图6分别为在1100℃和总挤压比10.4下,挤压坯导电率、相对导电率及热导率、相对热导率随铜含量变化的曲线.由图5和图6可以看出,随着铜含量的增加,坯料的导电率和热导率上升.为了更加真实的反映铜含量的变化对挤压过程的影响以及与挤压坯的性能的关系,有必要除去铜体积分数变化带来的影响.因此,提出相对导电率和相对热导率的概念,即将不同含铜量坯料测得的实际导电率和热导率分别除以该成分坯料的理论导电率和热导率,所得到的百分数.

$$\Phi_{rel} = \frac{\Phi_{ac}}{\Phi_{th}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\lambda_{rel} = \frac{\lambda_{ac}}{\lambda_{th}} \times 100\% \quad (4)$$

其中, Φ_{rel} 、 λ_{rel} 分别为相对导电率和相对热导率, Φ_{ac} 、 λ_{ac} 分别为实验测得的导电率和热导率, Φ_{th} 、 λ_{th} 分别为理论导电率和热导率.表2为不同铜含量的参考理论值,其数值主要由German^[9]、Gasik^[10]等提出的W-Cu合金理论模型通过计算和推导得到.

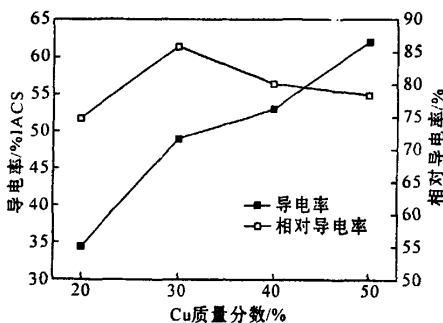


图5 挤压坯导电率和相对导电率随铜含量变化曲线
Fig.5 Actual /relative specific conductances of billets with different content of Cu

从图5可以看出,铜含量低的坯料(质量分数20%Cu),其相对导电率比较低,不高于80%.Cu质量分数30%的坯料,其相对导电率最高,达到85%.当Cu质量分数大于30%时,坯料相对导电率略有下降.从图6可以看出,铜含量低的坯料(质量分数20%Cu),其相对热导率较低,而对于铜质量分数大于30%的坯料,其相对热导率保持在86%~88%之间.这里没有考虑理论值计算误差的影响.

从相对导电率和相对热导率的变化可以看出,粉末包套挤压方法对于制备铜含量高(铜质量分数不低于30%)的钨铜电极材料有很大的优势,导电导热能力都比较好.

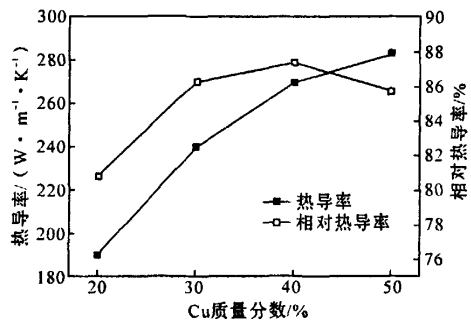


图6 挤压坯热导率和相对热导率随铜含量变化曲线
Fig.6 Actual /relative heat conductivities of billets with different content of Cu

表2 钨铜材料物理参数理论值^[9-10]

Table 2 The theoretical physical parameter of W-Cu

合金	$V_{Cu}/\%$	热导率 /($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	导电率 /% IACS	$\alpha_{comp}/\text{C}^{-1}$
WCu10	19.3	208	39	9.03×10^{-6}
WCu20	35.0	235	46	10.01×10^{-6}
WCu30	48.0	278	57	10.65×10^{-6}
WCu40	59.0	309	66	11.35×10^{-6}
WCu50	68.3	330	79	12.76×10^{-6}

图7为在1100℃、总挤压比10.4的条件下,挤压坯硬度随铜含量变化的曲线.由图7可知,随着铜含量增加,挤压坯硬度下降.

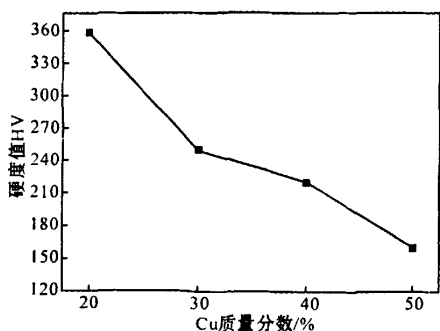


图7 挤压坯硬度随铜含量变化的曲线

Fig.7 Hardness of W-Cu with different content of Cu

图8为在1100℃、总挤压比10.4的条件下,热挤压得到的不同铜含量的挤压坯热膨胀系数随温度变化的曲线。从图8可知,随着加热温度的升高,热膨胀系数迅速增大。当温度高于100℃以后,其值趋于稳定但有一定的波动。随着铜含量的增加,坯料的热膨胀系数平均值增大,且随温度变化波动幅度渐渐减小。这种坯料的线膨胀系数随加热温度波动的现象主要与坯料内部的孔隙率有关,孔隙的存在使得坯料内部存在少量的气体,气体在加热的过程中也会产生膨胀和收缩,对热膨胀系数的测定产生不利的影响,使得坯料测得的线膨胀系数值产生大的波动。这与前文所提到的密度变化规律类似。随着铜含量的增加,坯料的致密度增加,残留的气孔和气体减少,线膨胀系数波动幅度减小。

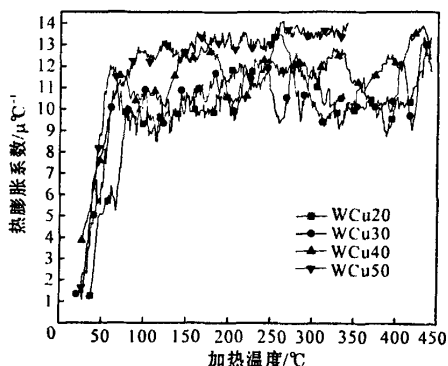


图8 坯料热膨胀系数随铜含量及加热温度变化的曲线

Fig.8 Thermal expansion coefficients of billets with different content of Cu v. s. temperatures

3 结论

随着铜含量的增加,热挤压W-Cu合金的相对密度增加,挤压力降低,致密化效果增加。当铜含量比较低时(Cu质量分数20%~30%),热挤压坯中的钨颗粒出现微小的变形,沿挤压方向拉长;而当铜含量比较高的时候(Cu质量分数40%~50%)钨颗粒的形态基本不发生改变,挤压过程中主要是铜相变形。对于铜含量低的坯料(质量分数20%Cu),相对导电率和相对热导率值都比较低,对于铜质量分数大于30%的坯料,其性能比较好,相对导电率为80%~85%,相对热导率为86%~88%。

参考文献:

- [1] 王志法,刘正春,姜国圣. W-Cu电子封装材料的气密性[J]. 中国有色金属学报,1999,9(2):324-326.
- [2] 张迎九,王志法,吕维洁,等. 金属及低膨胀高导热复合材料[J]. 材料导报,1997,11(3):52-56.
- [3] 余建芳. 钨的应用——从电子材料到军事弹药[J]. 中国钨业,2001,16(2):39-41.
- [4] 吕大铭. 粉末冶金钨钼材料发展的国内外近况[J]. 粉末冶金工业,1997,7(3):40-43.
- [5] 陶应启,王祖平,方宁象,等. 钨铜复合材料的制造工艺[J]. 粉末冶金技术,2002,20(1):49-51.
- [6] 陈文革. 影响钨铜系电触头材料的因素[J]. 电工合金,1998(3):35-36.
- [7] 曾德麟. 粉末冶金材料[M]. 北京:科学普及出版社,1989.
- [8] 曾德麟. 粉末冶金工艺学[M]. 北京:科学普及出版,1987.
- [9] GERMAN R M. Phase equilibria effect on enhanced liquid phase sintering of W-Cu[J]. Metall Trans, 1993, 24A: 02369.
- [10] GASIK M M, LILIUS KAJ R. Evaluation of properties of W-Cu functional gradient materials by micromechanical model[J]. Computational Materials Science, 1994(3):41-49.

The influence of percentage composition of Cu on the properties of W-Cu alloy produced by hot extrusion

LI Da-ren^{1,2}, CAI Yi-xiang¹, LIU Zu-yan², YU Yang², WANG Er-de²

(1. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In this paper, W-Cu alloys with different percentage composition of Cu have been obtained by hot extrusion. The experimental results show that the relative density, hardness, relative specific conductance and heat conductivity of the billets are increased with increasing percentage composition of Cu. When the percentage composition of Cu is low (20-30mass%), a little deformation was observed in W phase. When the percentage composition of Cu is high (40-50mass%), little deformation appeared in W phase, while main deformation occurred in Cu phase.

Key words: W-Cu alloy; percentage composition of Cu; hot extrusion; powder densification

广东省稀土开发及应用研究重点实验室

广州有色金属研究院稀有金属研究所紧紧围绕着广东省及国家稀土重大战略需求和世界科学发展前沿开展工作。经过 30 多年的努力,在稀土矿产资源开发、稀土冶金分离、稀土功能材料、稀土农用等领域取得了显著成就,形成了一些在省内外具有优势和特色的研究方向。2009 年经广东省科技厅批准依托该研究所建立了广东省稀土开发及应用研究重点实验室。

现任实验室主任肖方明教授,学术委员会由中科院院士苏锵教授、工程院院士张国成教授等国内知名的专家学者组成。实验室现有固定人员 38 人,其中教授级高级工程师 6 人,高级工程师 16 人,拥有博士和硕士学位者 21 人,中青年占 80% 以上。

近五年来实验室共计获省部级科技奖励 12 项,承担了国家、省市纵向课题和横向课题 30 多项;申请发明和实用新型专利 25 项,获得授权 14 项;发表了相关论文 100 多篇。目前该实验室正承担及参与的项目有国家“科技支撑计划”项目 2 项,国家“863”科技计划项目 1 项,广东省、广州市粤港招标、国际合作、科技攻关等项目 10 项,以及一大批横向科研合作项目。

实验室主要研究方向为:稀土低品位复杂矿的绿色冶金工艺、稀土二次资源再生利用技术、稀土固体发光材料及应用、稀土储氢材料及应用、稀土磁性材料及应用、纳米稀土功能粉体及应用、稀土应用技术开发及产品性能检测等。

稀土开发及应用研究重点实验室将以开发及应用技术相结合为特色,对稀土开发及应用方面存在的关键技术、共性技术、高新技术等问题进行应用基础理论、应用技术和工程化技术方面开展研究。建设成为省内乃至国内一流水平的稀土开发及应用研究产学研合作的创新平台,成为广东省稀土开发及应用科研成果、关键工艺技术和装备的孵化器,成为培养、稳定、聚集高层次稀土科技人才的创新基地。为广东省稀土的高效应用、循环利用和清洁化生产不断提供综合开发的创新技术和产业化技术,增创广东科技发展的新优势,为广东省的经济高速发展和环保节能做出贡献。

联系人:肖方明

联系电话:020-37238536 传真:020-37238406