

烧结温度对大电流电场烧结制备 W-Mo-Cu 合金的影响

Effects of sintering temperature on W-Mo-Cu alloy
prepared by large current electric field sintering

刘艳芳,冯可芹,周虹伶,柯思璇

(四川大学 机械工程学院,成都 610065)

LIU Yan-fang, FENG Ke-qin, ZHOU Hong-ling, KE Si-xuan

(School of Mechanical Engineering, Sichuan University,

Chengdu 610065, China)

摘要: 利用大电流电场烧结工艺在 875~1000℃ 的烧结温度下快速制备 W-Mo-Cu 合金,研究烧结温度对 W-Mo-Cu 合金微观组织、硬度及导电性的影响。基于合金烧结过程中的尺寸变化,通过拟合计算得到烧结特征指数,从而推断 W-Mo-Cu 合金烧结过程中的主要迁移机制。结果表明:烧结温度为 875~975℃ 时,随着烧结温度升高,W-Mo-Cu 合金中的孔隙减少,相对密度、显微硬度及电导率提高。当烧结温度为 875~925℃ 时,W-Mo-Cu 合金的致密化主要由塑性变形而非烧结引起。当烧结温度高于 925℃ 时,W-Mo-Cu 合金致密化过程中经历的主要迁移机制依次为塑性流动、体积扩散、晶界扩散和表面扩散。

关键词: 电场;W-Mo-Cu 合金;烧结温度;致密化;性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001160

中图分类号: TF124 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)11-0135-06

Abstract: The W-Mo-Cu alloy was rapidly prepared by a large current electric field sintering method at 875-1000℃. Effect of sintering temperature on microstructure, hardness and electrical conductivity was investigated. Based on the dimensional change during alloy sintering, the sintering characteristic index was obtained by fitting calculation, and the main migration mechanism of W-Mo-Cu alloy during sintering was inferred. The results show that the pores of the W-Mo-Cu alloy decrease, the relative density, microhardness and electrical conductivity increase at the same time with the increase of sintering temperature at 875-975℃. When the sintering temperature is between 875℃ and 925℃, the densification of the alloy is mainly caused by plastic deformation instead of sintering; when the sintering temperature is higher than 925℃, the order of the main migration mechanism experienced during the densification of W-Mo-Cu alloy is plastic flow, volume diffusion, grain boundary diffusion and surface diffusion.

Key words: electric field; W-Mo-Cu alloy; sintering temperature; densification; performance

W-Cu, Mo-Cu 合金具备优异的导电导热和耐烧蚀等性能,广泛应用于电子电器、航空航天、军工机械等领域^[1-2]。W-Cu, Mo-Cu 合金相比,在铜含量相同的情况下,W-Cu 合金的高温强度及抗烧蚀性等性能更佳,Mo-Cu 合金的密度、热膨胀系数更小,可加工性更强。这些差异导致两种合金在某些场合的应用受到限制,如火箭燃气舵使用时须经受 3000℃ 左右的高温粒子的高速冲击,Mo-Cu 合金不耐烧蚀和热冲刷,因此常选用 W-Cu 合金作为原材料,但是 W-Cu 合金存在密度大、加工性能差、价格昂贵等问题^[3-6]。唐亮亮

等^[7-8]的研究表明,W-Mo-Cu 合金的性能在 W-Cu 和 Mo-Cu 之间连续可调,且与 W-Cu 合金相比,W-Mo-Cu 合金的密度降低、强度提高,这表明 W-Mo-Cu 合金具有较大的性能优势,即:W-Mo-Cu 合金可根据需要,合理设计 3 种元素的配比,灵活调节材料性能,有望实现 W-Cu, Mo-Cu 合金性能的优异组合,扩大材料的应用范围。

目前 W-Mo-Cu 合金的制备方法——熔渗法,存在烧结温度高、制备时间长、工艺繁琐等问题^[9]。而大电流电场烧结工艺是近年来提出的一种新型快速烧结

技术,主要利用电流通过试样产生焦耳热来实现快速烧结致密化。与传统烧结方法相比,大电流电场烧结工艺具备升温速率快、烧结温度低、烧结时间短、制得的晶粒细小等优势^[10]。本课题组前期采用大电流电场烧结工艺在3min内制备的W-Cu合金的相对密度达94.84%^[11]。由于W-Mo-Cu合金与W-Cu合金是类似的假合金,因此利用大电流电场烧结工艺制备W-Mo-Cu合金具有可行性。而W-Mo-Cu合金作为一种新型复合材料,相关研究则较少。本工作利用大电流电场烧结工艺制备了成分分布均匀的W-Mo-Cu合金,结合烧结过程中W-Mo-Cu合金的迁移机制,分析了烧结温度对W-Mo-Cu合金致密化及性能的影响,并给出了W-Mo-Cu合金的最佳烧结温度。

1 实验材料与方法

采用W粉、Mo粉、Cu粉作为原料,3种粉料的纯度均大于99.5%,平均粒度分别为2,2.5 μm 和5 μm 。首先将粉料按W:Mo:Cu=40:40:20(质量比)进行配比,并在粉料中加入少许酒精,以防粉料在球磨过程中被氧化。之后采用QM-QX2行星式球磨机将粉料球磨4h,其中球料比3:1,转速150r/min。将球磨后的粉料压制成 $\phi 13\text{mm}\times 11\text{mm}$ 的生坯,并将生坯放入Gleeble-3500D热模拟机中进行烧结。

实验采用的烧结工艺,如图1所示。首先真空抽至 10^{-3}Pa 后,以 $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 的升温速率升温至 200°C 并保温120s;随后按 $50^\circ\text{C}/\text{s}$ 的升温速率分别升温至预置烧结温度(PT=875,900,925,950,975,1000 $^\circ\text{C}$),与此同时施加一个30MPa的压力并保温300s,然后断电冷却,取出W-Mo-Cu合金以备后续检测。实验过程中采集试样温度及轴向尺寸的变化数据,以分析烧结过程并计算烧结特征指数,数据采集频率为20Hz。

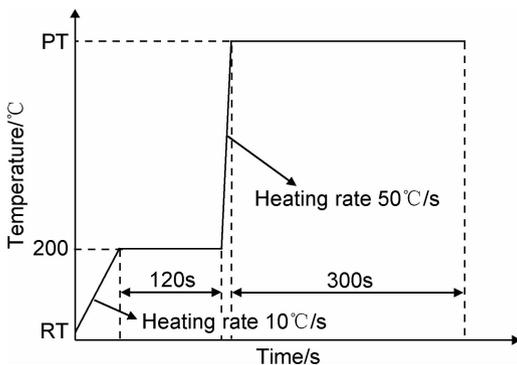


图1 烧结工艺示意图

Fig.1 Schematic diagram of sintering process

公式(1)计算相对密度 ρ_{re} ,其中 ρ_{th} 为W-Mo-Cu合金的理论密度。

$$\rho_{re} = (\rho_s / \rho_{th}) \times 100\% \quad (1)$$

将烧结体沿基轴线剖开,采用S4800型扫描电镜观察烧结体的微观形貌,利用FD102数字便携式涡流电导率仪和MVC-1000A1型数显显微硬度计分别测量烧结体的电导率与显微硬度。

2 结果与分析

2.1 烧结温度对W-Mo-Cu合金致密化的影响

W-Mo-Cu合金相对密度随烧结温度的变化情况如图2所示。可以看出,当烧结温度为 $875\sim 975^\circ\text{C}$ 时,W-Mo-Cu合金的相对密度随烧结温度升高而增大,但烧结温度为 875°C 和 900°C 时,合金的相对密度较小;而当烧结温度为 $975\sim 1000^\circ\text{C}$ 时,W-Mo-Cu合金的相对密度随烧结温度升高而减小。当烧结温度为 975°C 时,压坯的相对密度最大。

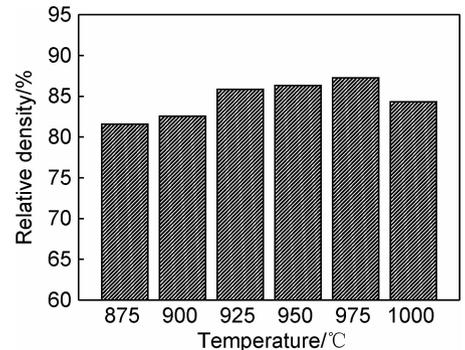


图2 不同烧结温度下W-Mo-Cu合金的相对密度

Fig.2 Relative density of W-Mo-Cu alloy at different sintering temperatures

不同烧结温度下制备的W-Mo-Cu合金的微观组织形貌如图3所示,975 $^\circ\text{C}$ 烧结坯的EDS分析结果见表1。由表1可知,图3中白色区域主要为W,浅灰色区域主要为Mo,深灰色区域主要为Cu。从图3可以看出,各烧结温度下W-Mo-Cu合金成分分布较为均匀,在 $875\sim 975^\circ\text{C}$ 范围内,随着烧结温度升高,W-Mo-Cu合金致密度逐渐提高,具体表现为孔洞数量逐渐减少,颗粒间结合更加紧密。当烧结温度低于 950°C 时,烧结坯中孔洞的数量多、尺寸大且呈不规则状;当烧结温度高于 950°C 时,烧结坯中的孔洞近似圆形且数量明显减少。当烧结温度为 975°C 时,烧结坯中孔洞数量最少,整体结构最为致密。但当烧结温度为 1000°C 时,少量Cu在烧结过程中从坯体内部渗出,并在坯体四周凝固形成铜珠,导致烧结坯中的孔洞增多,致密度下降。

根据阿基米德排水原理测量烧结体的密度 ρ_s ,由

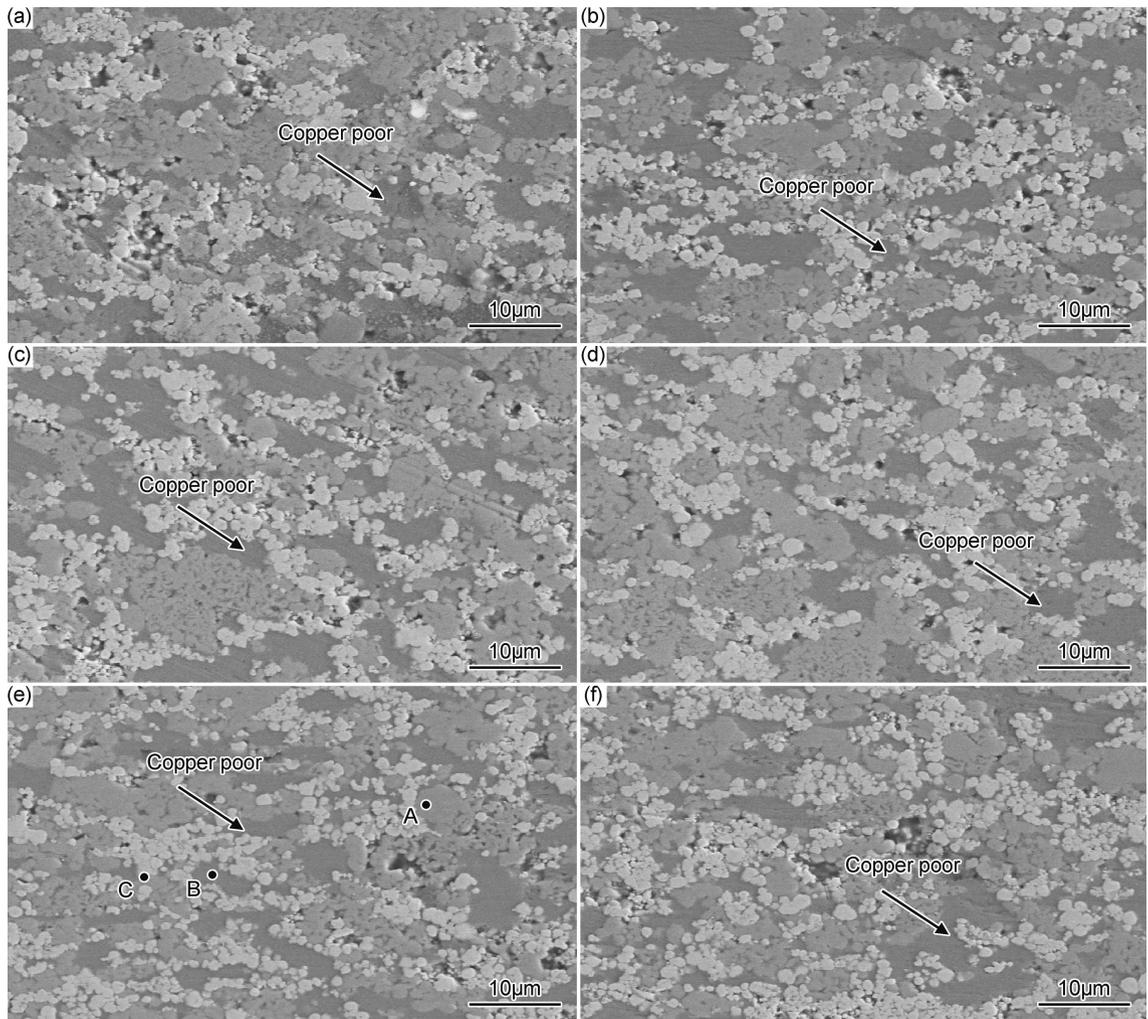


图 3 不同烧结温度下 W-Mo-Cu 合金的微观形貌

(a) 875°C; (b) 900°C; (c) 925°C; (d) 950°C; (e) 975°C; (f) 1000°C

Fig. 3 Microscopic appearances of W-Mo-Cu alloy at different sintering temperatures

(a) 875°C; (b) 900°C; (c) 925°C; (d) 950°C; (e) 975°C; (f) 1000°C

表 1 975°C 时 W-Mo-Cu 合金 EDS 分析结果(质量分数/%)

Table 1 EDS analysis results of W-Mo-Cu alloy at 975°C (mass fraction/%)

Region	W	Mo	Cu
A	1.11	97.58	1.31
B	1.89	1.89	96.22
C	97.18	0	2.82

真空条件下当温度低于 1000°C, 通过烧结试样的电流密度达 $0.09 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ 时, 试样可产生场致发射效应, 场致发射效应有利于促进颗粒的扩散迁移, 同时会使试样局部产生高温^[12]。经本课题组的前期计算可知^[13], 本实验中升温速率为 50°C/s 时, 通过试样的电流密度为 $0.1428 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$, 可见烧结过程中产生场致发射效应的可能性极大。由图 3 可知, 本实验各烧结温度下烧结的试样均出现了“铜池”, 这证实 W-Mo-Cu 合金烧结过程中场致发射效应的产生, 因此尽

管实验烧结温度 (875 ~ 1000°C) 低于 Cu 熔点 (1083°C), 但由于场致发射效应, 烧结过程中压坯的局部区域温度急剧升高直至超过 Cu 的熔点而使 Cu 熔化, 液态 Cu 在一定程度上促进 W, Mo 颗粒重排, 从而促进合金致密化。

压坯轴向尺寸及温度与时间的变化关系 (以 975°C 试样为例) 如图 4 所示, W-Mo-Cu 合金的收缩过程可分为 3 个阶段。在 I 阶段, 随着温度逐渐升高至 200°C, 混粉及压制过程中吸附的气体受热缓慢脱离压坯内部, 但此时的温度不足以使晶粒发生变化, 颗粒外形基本保持不变, 因此压坯的宏观尺寸几乎没有变化。II 阶段温度快速上升, 压坯由于热胀冷缩而产生体积膨胀。III 阶段 W-Mo-Cu 合金进入致密化阶段, 在压力作用下, 压坯的轴向尺寸先是骤降, 随后缓慢减小直至烧结结束。

烧结过程中粉末颗粒有多种迁移机制, 根据黄培

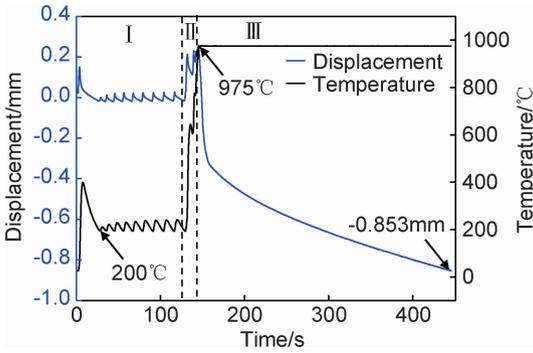


图4 975℃烧结时 W-Mo-Cu 合金的轴向尺寸与温度及时间的变化关系

Fig. 4 Axial dimension of W-Mo-Cu alloy as a function of temperature and time during sintering at 975°C

云粉末冶金理论, 物质的迁移方式可由公式(2)得出^[14-15]:

$$\Delta L/L_0 = A(T)t^{1/n} \quad (2)$$

式中: $\Delta L/L_0$ 为烧结坯长度变化值与压坯烧结前尺寸之比; $A(T)$ 是与烧结温度相关的常数; t 为烧结时间; n 为烧结特征指数, 不同的 n 值对应不同的迁移方式(见表2)。对公式(2)两侧取对数, 得到公式(3):

$$\ln(\Delta L/L_0) = \ln A(T) + 1/n \ln t \quad (3)$$

可见, $\ln(\Delta L/L_0)$ 与 $\ln t$ 之间存在线性关系, 根据公式(3)可得特征烧结指数, 将其与表2中的 n 值进行对比, 即可推断出材料烧结过程中的迁移机制。

表2 特征烧结指数与颗粒迁移机制对应关系^[16]

Table 2 Corresponding relationship between characteristic sintering index and particle migration mechanism^[16]

n	Migration mechanism
1.0	Plastic flow
1.5	Evaporation-condensation
2.5	Volume diffusion
3.0	Grain boundary diffusion
3.5	Surface diffusion

将图4反映的合金收缩数据进行整理可得 $\ln(\Delta L/L_0)$ 与 $\ln t$ 的关系曲线。实验各烧结温度下试样的 $\ln(\Delta L/L_0)$ 与 $\ln t$ 的关系曲线如图5所示, 将各曲线根据不同的斜率进行分段并对每段曲线进行线性拟合, 拟合得到的 n 值见表3。

对于烧结体系而言, 烧结过程中多种迁移机制共同作用。结合图5及表3可知, 烧结温度为875℃和900℃的曲线趋近于水平, n 值趋向于无穷大, 无法利用表2进行对比, 此时试样的相对密度较低且孔隙较多, 因此推测合金的致密化主要由塑性变形引起而非烧结: 在压力作用下, 颗粒产生塑性变形和滑移, 孔

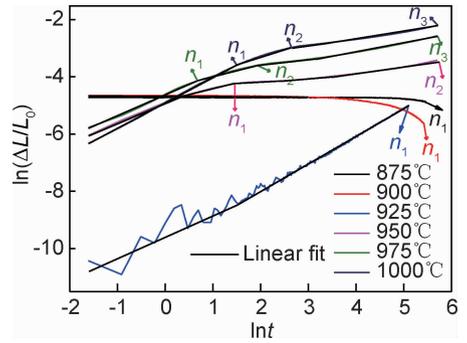


图5 不同烧结温度下 W-Mo-Cu 合金的 $\ln(\Delta L/L_0)$ 和 $\ln t$ 的关系

Fig. 5 Relationship between $\ln(\Delta L/L_0)$ and $\ln t$ of W-Mo-Cu alloy at different sintering temperatures

表3 各烧结温度下拟合得到的特征烧结指数

Table 3 Characteristic sintering index fitted at different sintering temperatures

Sintering temperature/°C	n_1	n_2	n_3
875	∞	—	—
900	∞	—	—
925	1.20	—	—
950	1.52	2.86	—
975	1.36	2.36	3.75
1000	1.23	2.06	3.65

Note: “∞” represents the value infinity; “—” represents no fit

隙迅速减小, 不过压力对压坯体积减小的作用有限, 故试样残余较多孔隙。当烧结温度为925℃时, W-Mo-Cu合金在烧结过程中的主要迁移机制为塑性流动和蒸发-凝聚, 而W, Mo, Cu 3种元素的沸点均远大于实验的最高烧结温度, 蒸发-凝聚发生的概率极小, 故此时合金的主要迁移机制为塑性流动。烧结温度为950℃时的曲线分为两部分, 合金的主要迁移机制在压坯体积快速减小阶段为塑性流动, 在压坯体积缓慢减小阶段为体积扩散和晶界扩散: 空位的迁移促进孔隙进一步收缩, 与塑性流动相比, 体积扩散和晶界扩散引起的致密化速率较为缓慢。烧结温度为975℃和1000℃时的曲线分为3部分, 合金的迁移机制与950℃时大致相同, 但在烧结的最后, 合金还经历表面扩散。烧结后期压坯内的孔隙多已闭合, 表面扩散主要是促进孔隙的球化和孔隙表面的光滑, 不再使合金产生收缩^[17]。综上所述, 本实验在不同烧结温度下, W-Mo-Cu合金的主要迁移机制不同, 使致密度受到一定程度的影响。

2.2 烧结温度对 W-Mo-Cu 合金性能的影响

不同烧结温度下制备的 W-Mo-Cu 合金的显微硬度和电导率如图6所示, 显微硬度及电导率随烧结温度变化的规律一致: 当烧结温度低于975℃时, W-Mo-Cu合金的显微硬度和电导率随烧结温度的升高而增

大;当烧结温度高于 975℃ 时,W-Mo-Cu 合金的显微硬度和电导率随烧结温度的升高而下降。

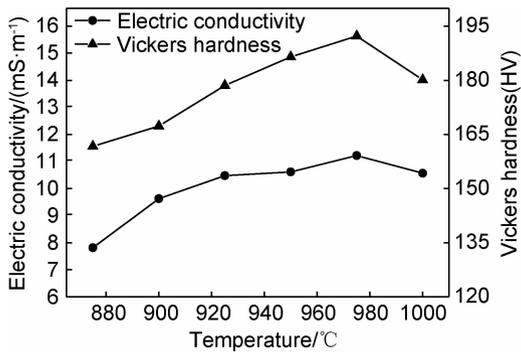


图 6 不同烧结温度下 W-Mo-Cu 合金的显微硬度和电导率
Fig. 6 Microhardness and electric conductivities of W-Mo-Cu alloy at different sintering temperatures

合金本身存在的杂质、孔隙等问题导致电子所处势场偏离晶格周期性,电子产生散射,合金导电性降低^[18]。在本实验中,合金原料粉末纯度均大于 99%,杂质对电阻的影响可忽略不计。当烧结温度为 875~975℃ 时,随着烧结温度升高,孔隙的数量减少、尺寸减小,电子传导过程中受到的阻滞影响减小,W-Mo-Cu 合金电导率提高;当烧结温度高于 975℃ 时,孔隙增多,W-Mo-Cu 合金电导率下降。

合金的硬度主要取决于孔隙的数量及尺寸,对孔隙形状不敏感:孔隙的数量越多、尺寸越大,合金能够抵抗压头的体积相对越少,材料表面抵抗塑性变形的能力降低,最终导致硬度降低。当烧结温度为 875~975℃ 时,随着烧结温度升高,孔隙的数量减少、尺寸减小,W-Mo-Cu 合金显微硬度增大;当烧结温度高于 975℃ 时,孔隙增多,W-Mo-Cu 合金显微硬度减小。

3 结论

(1) W-Mo-Cu 合金在大电流作用下可进行低温快速烧结。当烧结温度为 875~975℃ 时,随着烧结温度提高,W-Mo-Cu 合金的孔隙减少、致密度提高,同时合金的电导率、显微硬度也随烧结温度提高而增大。但当烧结温度为 1000℃ 时,合金的致密度、电导率及显微硬度均有所下降,故实验的最佳烧结温度为 975℃。

(2) 大电流电场烧结过程中,W-Mo-Cu 合金在不同烧结温度下的主要迁移机制不同。当烧结温度为 875℃ 和 900℃ 时,W-Mo-Cu 合金的相对密度较低,孔隙较多,合金的致密化由塑性变形而非烧结引起。当烧结温度为 900~925℃ 时,W-Mo-Cu 合金烧结过程中的主要迁移机制为塑性流动;当烧结温度高于

925℃ 时,W-Mo-Cu 合金主要迁移机制的作用顺序依次为:塑性流动、体积扩散、晶界扩散和表面扩散。

参考文献

- [1] WEI X X, TANG J C, YE N, et al. A novel preparation method for W-Cu composite powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 661: 471-475.
- [2] DONG L L, AHANGARKANI M, CHEN W G, et al. Recent progress in development of tungsten-copper composites: fabrication, modification and applications[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 75: 30-42.
- [3] 赵文杰, 王俊勃, 王瑞娟, 等. 掺杂对 Cu/SnO₂ 电触头材料的性能影响[J]. 航空材料学报, 2015, 35(6): 60-64.
ZHAO W J, WANG J B, WANG R J, et al. Influence of doping on properties of Cu/SnO₂ contact materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2015, 35(6): 60-64.
- [4] SUN A K, WU Z Z, DONG X J, et al. Effects of Ag addition on electrical and thermal properties of Mo-Cu composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 657: 8-11.
- [5] 夏扬, 宋月清, 崔舜, 等. Mo-Cu 和 W-Cu 合金的制备及性能特点[J]. 稀有金属, 2008, 32(2): 240-244.
XIA Y, SONG Y Q, CUI S, et al. Preparation and properties of Mo-Cu and W-Cu alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(2): 240-244.
- [6] 王程成, 贺德龙, 崔溢. 结构-导电复合材料研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(9): 1-13.
WANG C C, HE D L, CUI Y. Research progress in electrically conductive structural composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(9): 1-13.
- [7] 唐亮亮, 邝庚庚, 陈飞雄, 等. 钨铜渗铜材料的力学性能和组织研究[J]. 粉末冶金工业, 2011, 21(3): 6-10.
TANG L L, KUANG Y G, CHEN F X, et al. Research on the mechanical properties and microstructure of W-Mo-Cu composites[J]. Powder Metallurgy Industry, 2011, 21(3): 6-10.
- [8] TANG L L, ZHANG B H, ZHANG D H, et al. Properties and microstructure of W-Mo-Cu composites[C]// The European Powder Metallurgy Association. Proceedings of the International Euro Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Euro PM 2012. Brussels: The European Powder Metallurgy Association, 2012: 1-6.
- [9] 梁容海, 熊湘君, 王伏生. 高钨触头合金的熔浸机理探讨[J]. 矿冶工程, 1997, 17(2): 73-75.
LIANG R H, XIONG X J, WANG F S. Infiltration mechanism of high-tungsten contact alloys[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1997, 17(2): 73-75.
- [10] 周虹伶, 冯可芹, 李娅, 等. 两种电场快速烧结方法制备 W-Cu 合金[J]. 工程科学与技术, 2017, 49(增刊 2): 244-250.
ZHOU H L, FENG K Q, LI Y, et al. Preparation of W-Cu alloy sintered by two methods based on electric field[J]. Advanced Engineering Sciences, 2017, 49(Suppl 2): 244-250.
- [11] 李娅, 冯可芹, 吴金岭, 等. 压力对 W-Cu 合金电场快速烧结的影响[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(1): 4-7.
LI Y, FENG K Q, WU J L, et al. Effects of pressure on the electric-field-assisted rapid sintering of W-Cu alloy[J]. Electronic

- Components and Materials, 2010, 29(1): 4-7.
- [12] 蔡伯堦. 固体物理基础[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 420-445.
CAI B X. Solid physics foundation[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990: 420-445.
- [13] ZHOU H L, FENG K Q, KE S X, et al. Densification and properties investigation of W-Mo-Cu composites prepared by large current electric field sintering with different technologic parameter[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 567-574.
- [14] 尹邦跃, 王零森, 方寅初. 纯 B_4C 和掺碳 B_4C 的烧结机制[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(1): 68-71.
YIN B Y, WANG L S, FANG Y C. Sintering mechanism of pure and carbon-doped boron carbide[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001, 29(1): 68-71.
- [15] KE S X, FENG K Q, ZHOU H L, et al. Sintering process and particles migration mechanism of rapid sintering of W-Cu composites[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2017, 32(12): 1398-1402.
- [16] 王盘鑫. 粉末冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 260-274.
WANG P X. Powder metallurgy[M]. Beijing: Powder Metallurgy Industry Press, 1997: 260-274.
- [17] 张益中, 谢宏, 李昆. WC-10%Co 超细硬质合金烧结中表面钴聚集的形成[J]. 硬质合金, 2011, 28(6): 358-363.
ZHANG Y Z, XIE H, LI K. Formation of Co-capping during sintering of ultrafine WC-10%Co cemented carbide[J]. Cemented Carbide, 2011, 28(6): 358-363.
- [18] 朱松, 范景莲, 刘涛, 等. 细晶 W-Cu 材料的导电性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(7): 1360-1364.
ZHU S, FAN J L, LIU T, et al. Electric conductivities of ultrafine W-Cu materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1360-1364.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674171)

收稿日期: 2018-10-06; 修订日期: 2019-06-21

通讯作者: 冯可芹(1970—), 女, 教授, 从事粉末冶金材料制备研究, 联系地址: 四川省成都市一环路南一段 24 号四川大学机械工程学院(610065), E-mail: kqfeng@scu.edu.cn

(本文责编: 寇凤梅)