

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22C 27/04

C22C 1/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03134059.8

[43] 公开日 2005年3月30日

[11] 公开号 CN 1600883A

[22] 申请日 2003.9.25 [21] 申请号 03134059.8

[71] 申请人 中国科学院金属研究所

地址 110015 辽宁省沈阳市沈河区文化路72号

[72] 发明人 杨明川 宋贞楨 卢柯

[74] 专利代理机构 沈阳晨创科技专利代理有限责任公司

代理人 张晨

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

[54] 发明名称 一种超细晶钨-铜合金件及其制备

[57] 摘要

一种超细晶钨-铜合金件及其制备,尤其适用于利用金属注射成型技术制备精度高、尺寸小、形状复杂的W-Cu元件。其特征在于:以W-Cu纳米复合粉末为原料,采用液相烧结方法制备而成。所制备的合金致密度(相对于理论密度)大于98%,W相平均晶粒尺寸为0.3-2 μ m可控。所用的W-Cu纳米复合粉末平均颗粒尺寸 \leq 250nm,W的平均晶粒尺寸 \leq 50nm,W晶粒间均匀地分布着Cu组元。本发明制备的超细钨铜合金,与普通粗晶W-Cu合金相比,具有更高的强度和塑性,此外,还因制备简单,成型容易,超细晶钨-铜合金具有更广泛的用途。

ISSN 1008-4274

1、一种超细晶钨-铜合金件，其特征在于：

所述合金的致密度相对于理论密度大于 98%，W 相平均晶粒尺寸为 0.3-2 μm ；

采用纳米 W-Cu 复合粉末通过液相烧结方法获得，其中的纳米 W-Cu 复合粉末平均颗粒尺寸 $\leq 250\text{nm}$ ，W 的平均晶粒尺寸 $\leq 50\text{nm}$ ，W 晶粒间均匀地分布着 Cu 组元。

2、按照权利要求 1 所述超细晶钨-铜合金件，其特征在于所述合金的质量成分范围为：W 50-95%，Cu 5-50%；其余元素有 Ni、Fe、Co、Mn、Mo、Pd，其总量 $\leq 1\%$ 。

3、一种权利要求 1 所述超细晶钨-铜合金件的制备方法，其特征在于过程如下：

将纳米 W-Cu 复合粉末成型，制成具有一定初始密度的压坯；

将压坯置入烧结炉内，在 1100-1600 $^{\circ}\text{C}$ 温度下、保温 1-5 小时，并通入一定量的保护气体，通过液相烧结制成超细晶 W-Cu 合金；

将烧制的超细晶 W-Cu 合金随炉冷却或快速水冷到室温后取出。

4、按照权利要求 3 所述超细晶钨-铜合金件的制备方法，其特征在于所述纳米 W-Cu 复合粉末制备步骤如下：

将可溶性的含钨、铜化合物溶于溶剂中制成前驱体溶液；

将前驱体溶液雾化干燥成前驱体粉末，要求粉末粒度 30~50 μm ，含水量 $\leq 5\text{wt.}\%$ ；

将前驱体粉末通过焙烧除去可溶性盐中的其它离子制成中间体氧化物粉末，焙烧在空气、氧气、惰性气体或它们之间的混合气氛下进行，焙烧温度

500~700℃，焙烧时间 1~4 小时；

将氧化物粉末在还原性气氛下通过热化学反应制成纳米钨铜复合粉体，还原性气氛为氢、氨、一氧化碳或者其混合气，还原温度 700~900℃，还原时间 1~3 小时。

5、按照权利要求 3 或 4 所述超细晶钨-铜合金件的制备方法，其特征在于所述成型方法为模压、冷等静压、热等静压或注射成型方法。

6、按照权利要求 3 或 4 所述超细晶钨-铜合金件的制备方法，其特征在于所用烧结炉为管式炉、连续推舟炉、间歇式氢气炉、窑炉或转炉。

7、按照权利要求 3 或 4 所述超细晶钨-铜合金件的制备方法，其特征在于所用保护气体为氢气、比例为 1: (0.1-1)的氢气加氮气、氢气加氨气的混合气体、或氨气的分解气体，气体的流量为 1-10mL/min·cm²。

8、按照权利要求 3 或 4 所述超细晶钨-铜合金件的制备方法，其特征在于采用直接升至所需的温度，或者分段进行烧结。

一种超细晶钨-铜合金件及其制备

技术领域:

本发明涉及钨-铜 (W-Cu) 复合材料, 特别提供了一种超细晶 W-Cu 合金件及其制备技术。

背景技术:

W-Cu 合金是以耐高温、抗烧蚀和强度高的 W 与导电性好、导热性好、塑性好及烧结性好的 Cu 组成的一种“假合金”, 其性能兼有 W、Cu 特性的“加和性”。因此, 人们可以根据实际需要, 准确而灵活地设计和控制 W-Cu 合金的成分和性能。

W-Cu 合金用途广泛, 是国民经济和军事领域中不可或缺的一种重要材料。在电气工业中, W-Cu 合金是制作电触头和电极的主要材料; 在微电子技术中, 它是一种很重要的热沉和封装材料, 例如用于制作大规模集成电路和可控硅等大功率微波器件中的基片、嵌块、连接件和散热元件等, 不仅使器件小型化, 而且大大提高了微电子器件的使用功率和使用寿命, 因为它的热膨胀系数与微电子器件中的硅片、砷化镓等半导体元件及陶瓷管等匹配良好, 从而避免热应力所引起的热疲劳破坏; 在航天事业上, 已成功地用于温度高于 3000℃、气速高达 1000m/S、并经受固体颗粒冲刷的火箭喷嘴; 在军事上, 用作各种导弹的喉衬、燃气舵和鼻锥等耐高温部件以及电磁炮的导轨、破甲弹的药罩、复合火炮的喷管等。此外, W-Cu 复合材料还有其他用途, 例如可以用它制作重荷滑动摩擦轴套的加强筋、高速旋转装置的密封件、各种仪器仪表中的无磁、低膨胀、高弹性的零部件及聚合反应堆中承受和传递大热流的装置等。

但是随着微电子等技术的飞速发展, 各种器件趋于小型化, 要求耐热、导

电等元件的尺寸更小、形状更复杂、而精度更高。毫无疑问，普通粗晶 W-Cu 合金难于满足这些越来越高的要求。这是因为 W-Cu 是典型的非互溶体系，在 1300°C 时钨在铜中的溶解度只有 $3 \times 10^{-5}\%$ (质量分数)。W、Cu 的熔点相差很大，W 的熔点高于 Cu 的沸点，且由于 W、Cu 的不互溶性，用一般的熔炼方法难以制备 W-Cu 合金。

目前，W-Cu 合金的制备主要采用熔渗（或熔浸）法。熔渗法是将熔化状态的 Cu 依靠毛细管力的作用渗入到预烧的 W 骨架中，从而得到 W-Cu 合金。此外，还有活化液相烧结法，即将活化元素与 W、Cu 粉末混合，压制成型，然后采用液相烧结制成合金，在液相烧结过程中，活化元素与 W、Cu 形成中间相或固溶，使 W 和 Cu 发生烧结作用。但这些活化元素的添加将使合金的导热、导电等物理性能降低。

发明内容：

本发明的目的在于制备一种具有超细晶粒的钨-铜合金件，尤其适用于采用金属注射成型技术制备精度高、尺寸小、形状复杂的 W-Cu 元件。用本方法制备的合金件不仅具有普通粗晶 W-Cu 合金的高强度、高导电、高导热、耐高温、低膨胀、延性好、塑性好等优良特性，而且其组织结构均匀、致密、晶粒细小，因而性能更优异，应用范围更为广阔。

为此，本发明提供了一种超细晶钨-铜合金件，其特征在于：

所述合金的致密度相对于理论密度大于 98%，W 相平均晶粒尺寸为 0.3-2 μm 可控；

采用纳米 W-Cu 复合粉末通过液相烧结方法获得，其中的纳米 W-Cu 复合粉末平均颗粒尺寸 $\leq 250\text{nm}$ ，W 的平均晶粒尺寸 $\leq 50\text{nm}$ ，W 晶粒间均匀地分布着 Cu 组元。见图 1。

本发明超细晶钨-铜合金件中，所述合金的质量成分较佳范围为：W 50-95%，

Cu 5-50%；其余元素有 Ni、Fe、Co、Mn、Mo、Pd，其总量 $\leq 1\%$ 。

本发明还提供了上述超细晶钨-铜合金件的制备方法，其特征在于制备过程如下：

将纳米 W-Cu 复合粉末成型，制成具有一定初始密度的压坯；

将压坯置入烧结炉内，在 1100-1600°C 温度下、保温 1-5 小时，并通入一定量的保护气体，通过液相烧结制成超细晶 W-Cu 合金；

将烧制的超细晶 W-Cu 合金随炉冷却或快速水冷到室温后取出。

本发明超细晶钨-铜合金件的制备方法中，原料粉末为用雾化干燥方法制备的纳米 W-Cu 复合粉末（见中国发明专利“一种纳米钨铜复合粉的制备方法”，申请单位：中国科学院金属研究所，申请号：01114123.9），具体为：

将可溶性的含钨、铜化合物溶于溶剂中制成前驱体溶液；

将前驱体溶液雾化干燥成前驱体粉末，要求粉末粒度 30~50 μm ，含水量 $\leq 5\text{wt.}\%$ ；

将前驱体粉末通过焙烧除去可溶性盐中的其它离子制成中间体氧化物粉末，焙烧在空气、氧气、惰性气体或它们之间的混合气氛下进行，焙烧温度 500~700°C，焙烧时间 1~4 小时；

将氧化物粉末在还原性气氛下通过热化学反应制成纳米钨铜复合粉体，还原性气氛为氢、氨、一氧化碳或者其混合气，还原温度 700~900°C，还原时间 1~3 小时。

本发明超细晶钨-铜合金件的制备方法中，所述成型方法可以为模压、冷等静压、热等静压或注射成型方法。

本发明超细晶钨-铜合金件的制备方法中，所用烧结炉可以为管式炉、连续推舟炉、间歇式氢气炉、窑炉或转炉。

本发明超细晶钨-铜合金件的制备方法中，所用保护气体可以为氢气、比例为 1: (0.1-1) 的氢气加氮气、氢气加氩气的混合气体、或氨气的分解气体，气体

的流量为 1-10mL/min·cm²。

本发明超细晶钨-铜合金件的制备方法中，可以采用直接升至所需的温度，或者分段进行烧结的方法。

本发明采用雾化干燥法制备纳米 W-Cu 复合粉末，然后将其压制成型，在不添加任何活化元素的条件下，通过普通的液相烧结工艺得到致密度（相对于理论密度）大于 98%、W 相平均晶粒尺寸为 0.3-2 μ m 可控的超细晶 W-Cu 合金，且硬度、抗弯强度等性能均有大幅度提高。该方法具有工艺简捷、致密化速度快等优点，尤其适于采用金属注射成型技术制备精度高、尺寸小、形状复杂的 W-Cu 元件。

本发明制备的纳米 W-Cu 复合粉末，其初始状态（包括晶粒度、颗粒度、应力、显微结构）及杂质含量等与机械合金化法相比存在较大差异。用雾化干燥法制备的纳米 W-Cu 复合粉末，其 W 晶粒尺寸均匀、杂质含量少、粒子处于较低的能量状态；而机械合金化方法，经过强烈的球磨过程，引入一些较高含量的杂质元素如 Fe、Ni 等，将对 W-Cu 合金的性能产生不利影响。因此本发明制备的超细晶 W-Cu 合金具有更优异的性能。

综上所述，本发明有如下优点：

(1) 采用本发明可以制备超细晶 W-Cu 块体合金材料，也可以直接烧制成超细晶 W-Cu 合金元件，还可以采用金属注射成型技术制造精度高、尺寸小、形状复杂的超细晶 W-Cu 元件，而根据实际需要选择模具和成型方法。

(2) 采用本发明制备超细晶 W-Cu 合金，无需加入任何活化剂或添加剂，致密度可达 98%以上。

(3) 由于采用雾化干燥技术制备纳米 W-Cu 复合粉末，其 W 相的平均晶粒度小于 50nm，且 W 与 Cu 均匀混合。在烧结时烧结体均匀收缩，无重力引起的几何尺寸变形问题。

(4) 采用本发明制备超细晶 W-Cu 合金(或元件)，所用设备可全部国产化，

且工艺简捷、成本低、产量高，适于产业化生产。

附图说明：

图 1 为纳米 W-Cu 复合粉末电镜照片；

图 2. 超细晶 W-20Cu 合金的扫描电镜照片；

图 3 普通粗晶 W-20Cu 合金的扫描电镜照片；

图 4. 制备超细晶 W-Cu 合金的工艺流程图。

具体实施方式：

采用本方法制备超细晶 W-Cu 合金的工艺流程见图 4，其具体步骤如下：

(1) 按发明专利“一种纳米钨铜复合粉的制备方法”的要求制备纳米 W-Cu 复合粉末。

(2) 将原料纳米 W-Cu 复合粉末采用模压、冷等静压、热等静压、注射等成型方法制成具有一定初始密度的压坯。根据情况使用或不使用成型剂。

(3) 将压坯置入管式炉、连续推舟炉、间歇式氢气炉、窑炉或转炉等烧结炉内进行液相烧结。一次性升温处理：升温速度为 $1-50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，烧结温度为 $1100-1600^{\circ}\text{C}$ ，保温 1-5 小时；分段进行时，例如分三段处理：第一段升温到 $300-600^{\circ}\text{C}$ ，保温 1-2 小时、第二段升温到 $800-1000^{\circ}\text{C}$ ，保温 1-3 小时、第三段升温到 $1100-1600^{\circ}\text{C}$ ，保温 1-4；每段的升温速度为 $1-50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(4) 将烧制的超细晶 W-Cu 合金随炉冷却或快速水冷到室温后取出即可。

实施例 1：制备超细晶 W-20Cu 合金

按发明专利“一种纳米钨铜复合粉的制备方法”的要求，制备纳米 W-20%Cu 复合粉末，复合粉末中 W 的平均晶粒度为 16nm ；将纳米 W-Cu 复合粉末用模压成型的方式压制成初始致密度为 55%、尺寸为 $50\times 10\times 10\text{mm}$ 的压坯；将压坯置入管式炉内烧结，首先以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温到 350°C ，保温 30min，然后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温到 850°C ，保温 50min，再继续升温到 1200°C ，升温速度为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保温 2 小时；烧结时通入氢气保护，氢气的流量为 $5\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ ，即

烧制成超细晶 W-20Cu 合金；将烧制的合金随炉冷却到室温后取出。超细晶 W-20Cu 合金的致密度为 98%，W 的平均晶粒度为 0.3 μm ，组织结构均匀（见图 2）。

实施例 2：制备超细晶 W-5Cu-0.2 (Fe, Ni) 合金

原材料为纳米 W-5Cu-0.2 (Fe, Ni) 复合粉末，其中元素 Fe 和 Ni 的总量 \leq 0.2%。将原材料用冷等静压的方式压制成 $\Phi 15 \times 100\text{mm}$ 的压坯，压坯的致密度为 60%；将压坯放入连续式推舟炉内，在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 及比例为 1: 0.2 的氢气与氮气混合气体保护下烧结 3 小时，保护气体的流量为 3 $\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ ；然后随炉冷却到室温。超细晶 W-5Cu-0.2(Fe, Ni)合金的致密度为 98%，W 的平均晶粒度为 2 μm ，且组织结构均匀。

实施例 3：制备超细晶 W-70Cu 电触头元件

利用注射成型的方法，将纳米 W-70Cu 复合粉末压制成电触头形状，触头压坯的初始致密度为 55%，采用管式炉，在 1320 $^{\circ}\text{C}$ 、氢气加氩气（1: 0.5）、4 $\text{mL}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 保护下烧结 2.5 小时即可。超细晶 W-70Cu 电触头元件的致密度为 99%，W 的平均晶粒度为 0.7 μm ，且组织结构均匀。



图 1

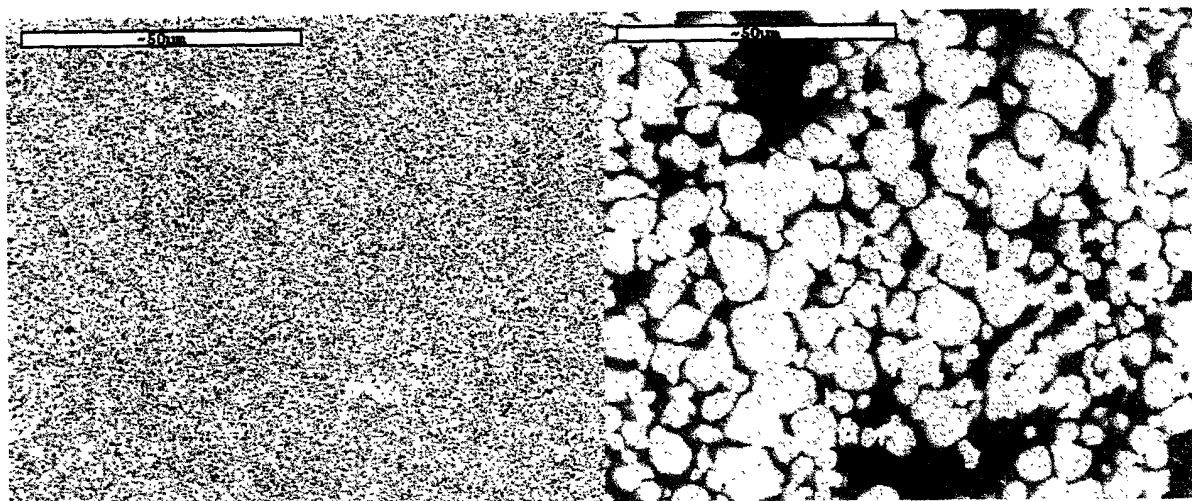


图 2

图 3

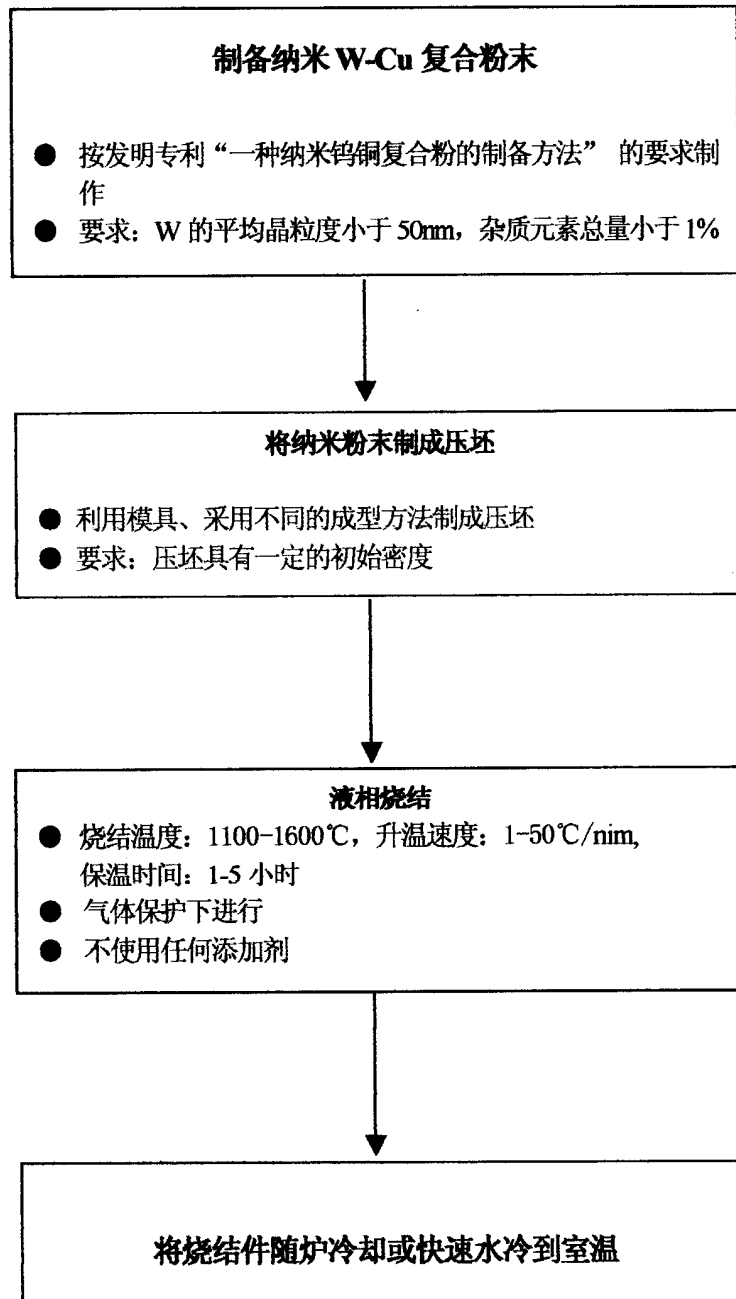


图 4.