文章编号：1000-5773(2010)05-0368-05

爆炸压实制取 W-Cu 纳米复合材料的实验研究*

李晓杰，王占磊，闫鸿浩，王小红，张越举

（大连理工大学工程力学系，辽宁大连 116024）

摘要：采用机械合金化法制备了 W-Cu 合金粉末。将制备出的 W-Cu 合金粉末置于爆炸压制成型的装置中进行爆炸压实，得到了最高致密度达 98%的 W-Cu 合金。利用 X 射线衍射(XRD)分析了 W-Cu 混合粉末的合金化过程，研究了 W-Cu 合金粉末的还原温度对压实坯致密度的影响。通过电子探针微量分析仪(EPMA)观察了样品内部的成分与元素分布，利用扫描电子显微镜(SEM)对样品断口形貌进行了观察，并对样品的维氏硬度和电导率进行了测量。结果表明，W-Cu 合金化粉末在爆炸冲击波作用下能够结合成高致密体，复合材料具有高硬度、组织均匀、晶粒细小的特点。

关键词：爆炸烧结；W-Cu 合金；致密度；硬度

中图分类号：O389 **文献标识码**：A

1 引 言

W-Cu 复合材料是由高熔点、高硬度的 W 和高导电、导热率的 Cu 所构成的假合金[1]。W 具有高熔点、高密度等特点，其抗熔焊性、抗电蚀性和高温强度好；Cu 的热导率和电导率高、延展性好，易于加工。将 W、Cu 合金化制成的零件就兼具 W 和 Cu 的性能。因 W-Cu 复合材料具有高强度、高硬度、良好的耐电弧侵蚀性和抗熔焊性等优点，目前已被广泛地用作电触头材料、电极材料、特殊用途的军工材料(如火箭喷嘴、喉衬等)、大规模集成电路的引线框架和大功率微波器件的热沉基片等[2-4]。但是，由于传统的 W-Cu 复合粉末互不溶解且有大的接触角，因此只能形成假合金，粉末烧结时的润湿性和烧结后的致密度均较差。提高烧结温度可以改善烧结体的致密度，但是条件较为苛刻，而且会使液态 Cu 过溢；加入 Ni、Co 等添加剂可以改善粉末的润湿性，但会影响 W-Cu 复合材料的性能[5]。细化晶粒是解决上述问题的有效途径之一。当粉末的晶粒尺寸小到一定程度(纳米级)时，粉末的烧结温度下降，比表面积增加，有利于促进粉末的合金化。采用纳米晶粉体烧结纳米材料时，最关键的问题是在烧结过程中控制晶粒长大和提高致密度。在常规的粉末冶金工艺中，由于纳米粉末具有非常多的晶界和很高的表面活性，烧结驱动力非常大，因此晶粒极易发生异常长大，难以保持原始纳米粉末的纳米晶结构，相应地也将失去纳米材料所具有的某些特征。因此，采取特殊的制备技术是纳米材料早日进入实用化的关键。

与传统方法相比，爆炸粉末压实法能够克服以上缺点，在材料研究中有着其独特的优点。爆炸粉末压实法是利用炸药爆炸产生的冲击波将金属或非金属粉末压实烧结成型的加工工艺。冲击波通过金属粉末时，使粉末受到挤压、碰撞，颗粒间产生摩擦、绝热塑性剪切和微射流[6-8]。大量的塑性变形能转变为热量，由于冲击波的作用时间非常短，整个过程具有瞬时性，使得热量只沉积在粉末颗粒的表面，表层热量迅速向颗粒内部的低温处传导，粉末晶粒来不及长大，因此能够很好地保持材料的原有性能。

* **收稿日期**：2009-09-04；**修回日期**：2009-12-20

作者简介：李晓杰(1963－)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事爆炸力学研究. E-mail：dalian03@vip.sina.com

通讯作者：王占磊(1984－)，男，博士研究生，主要从事爆炸粉末烧结研究. E-mail：wzldlut@sina.com

本研究通过高能球磨法制备 W-Cu 合金粉末(W 的质量分数 $w_W=0.2$)[9],将合金粉末在直接爆炸压实装置中进行爆炸压实,压实坯进行退火处理,以期得到一种致密度高、性能良好的 W-Cu 合金材料。

2　实验过程

实验中,采用纯度大于 99.9%的电解 Cu 粉以及纯度为 99.8%的 W 粉,从粉末的扫描电镜(Scanning Electron Microscope,SEM)图像(见图 1)可看出,Cu 粉和 W 粉的粒度均为75 μm。按 $w_W:w_{Cu}=4:1$ 的配比在 QM-BP 行星球磨机上进行球磨。使用不锈钢球磨罐及磨球,磨罐容积为 300 mL,磨球直径分别为 5、10 和 20 mm,3 种球配比使用,球料质量比为 4∶1,主机转速为 350 r/min,选取球磨时间分别为 5、10、30 和 50 h 的粉末进行 X 射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD),判定粉末的合金化效果。



(a) W powders　　(b) Cu powders

图 1　实验用粉末的 SEM 图片

Fig. 1　SEM photographs of starting powders in the experiment

爆炸压实装置如图 2 所示。钢管内外径分别为 18 mm 和 22 mm,将球磨 50 h 的合金粉末填满钢管,管的两端用金属塞封口,两端端塞各带有一个∅2 mm 的小孔,可进行通氢还原,混合粉末的初装密度为 55%。在混合粉末的球磨和装填过程中温度很高,特别是在金属端塞的封口焊接过程中氩弧焊的温度超过了 2 000 ℃,这会使混合粉末在接触空气时产生氧化,所以要对初装粉末进行通 H_2 还原。氧化钨的还原过程比较复杂,若还原温度过高,有可能使晶粒长大,另外由于 Cu 的熔点较低,温度过高容易引起 Cu 的融合,不利于还原的进行。设定 800 和 850 ℃下通氢还原 3 h,判定两种温度下的还原效果。还原后对压实装置进行抽真空密封处理。装药时,炸药均匀地包围管的外壁,管内粉末在周围的爆炸压力作用下达到致密。采用黑索今和硝酸铵混合炸药,炸药爆速为 5 000 m/s,炸药填充密度为 1.0 g/cm^3,炸药填充厚度为 18 mm。

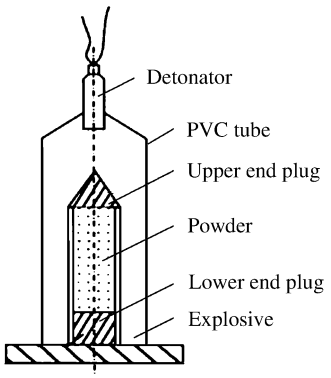


图 2　爆炸粉末压实装置

Fig. 2　Experimental set-up for explosive powder compaction

3　实验结果及分析

爆炸压实后,将压实坯置于真空炉内,在 850 ℃下退火 2 h,自然冷却。采用阿基米德法测量样品的密度,由维氏硬度计和金属电导率测量仪测定样品的硬度和电导率,利用电子探针微量分析仪(Electron Probe Micro Analyzer,EPMA)观察样品的内部成分和元素分布,用 SEM 观察样品的断口形貌。

3.1　机械合金化粉末

图 3 为 W-Cu 混合粉末经不同球磨时间后的 XRD 图谱。从图 3 可以看出:复合粉主要由 W、Cu 两种元素组成;随着球磨时间的增加,Cu 的衍射峰强度逐渐降低。进一步观察图 3 发现,当球磨 50 h 时,

Cu 的衍射次峰基本消失，说明粉末颗粒的组织结构发生明显变化。这是由于 Cu 扩散到 W 相中，促使形成固溶体[10]。根据 XRD 图谱，由 Scherrer 公式计算出球磨 50 h 时 W 晶粒的尺寸为 25 nm。图 4 显示了球磨 50 h 时混合粉末在 850 ℃下通氢还原 3 h 后的 XRD 图谱。采用 Scherrer 公式，计算得到 W 晶粒的尺寸为 27 nm，与通氢还原前基本保持一致，说明该还原温度还不能使 W 产生再结晶或晶粒长大。图 5 为球磨 50 h 时混合粉末在 850 ℃下通氢还原 3 h 后的透射电镜(Transmission Electron Microscopy，TEM)照片。由于 Cu 的存在容易使粉体产生团聚现象，因此很难从 TEM 照片上获得 W 晶粒的尺寸。

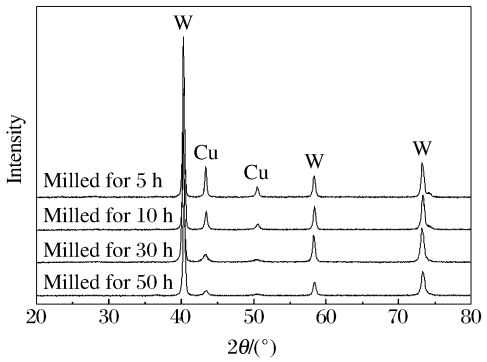


图 3 不同球磨时间下 W-Cu 粉末的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the ball-milled W-Cu powders with variation of ball-milling time

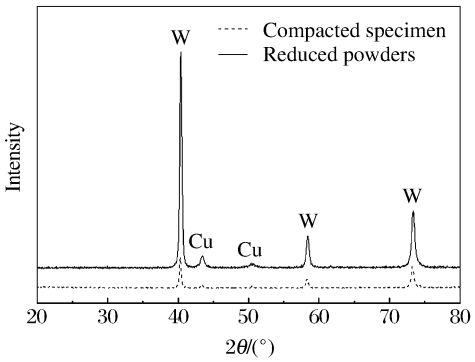


图 4 还原粉末和压实样品的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of the reduced powders and compacted specimen



图 5 球磨 50 h 后混合粉末在 850 ℃下通氢还原 3 h 的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of the powders ball-milled for 50 h and hydrogen-reduced at 850 ℃ for 3 h

3.2 爆炸压实坯致密度及结构、性能

对 800 和 850 ℃下通氢还原后的粉末进行爆速 $D=5\,000$ m/s 的爆炸压实，得到压实坯致密度分别为 96.3%和 98.0%。可以看出，随着混合粉末还原温度的增加，压实坯致密度得到显著提高。这是因为还原温度越高，混合粉末越容易发生还原，且还原得也越充分，相应地 W 和 Cu 的氧化物含量越少，粉末颗粒间更容易紧密结合在一起，致密度便随之增加，在 850 ℃下压实坯达到了较理想的致密度。

对 850 ℃下还原粉末的爆炸压实坯进行 XRD 分析，并与爆炸压实前相应的还原粉末作比较，如图 4所示。由混合粉末压实前、后衍射峰的对称性可知，在爆炸压实过程中没有发生固态反应。由图 4 中的 XRD 图谱计算得到压实样品中 W 晶粒的尺寸为 27 nm，没有发生晶粒长大，表明了爆炸压实工艺对于保持粉体纳米晶粒的可行性。

致密度为 98.0%的样品的 EPMA 结果如图 6 所示，其中图 6(a)和图 6(b)分别为样品的二次电子图像和背散射电子图像，图 6(c)和图 6(d)分别为 EPMA 分析 W 和 Cu 的分布图。从图 6 可以看出，样品主要由 W、Cu 以及 W-Cu 合金组成，结合图 4 中的 XRD 图谱可以得出合金相为 $Cu_{0.4}W_{0.6}$。各成分及元素分布基本保持均匀。

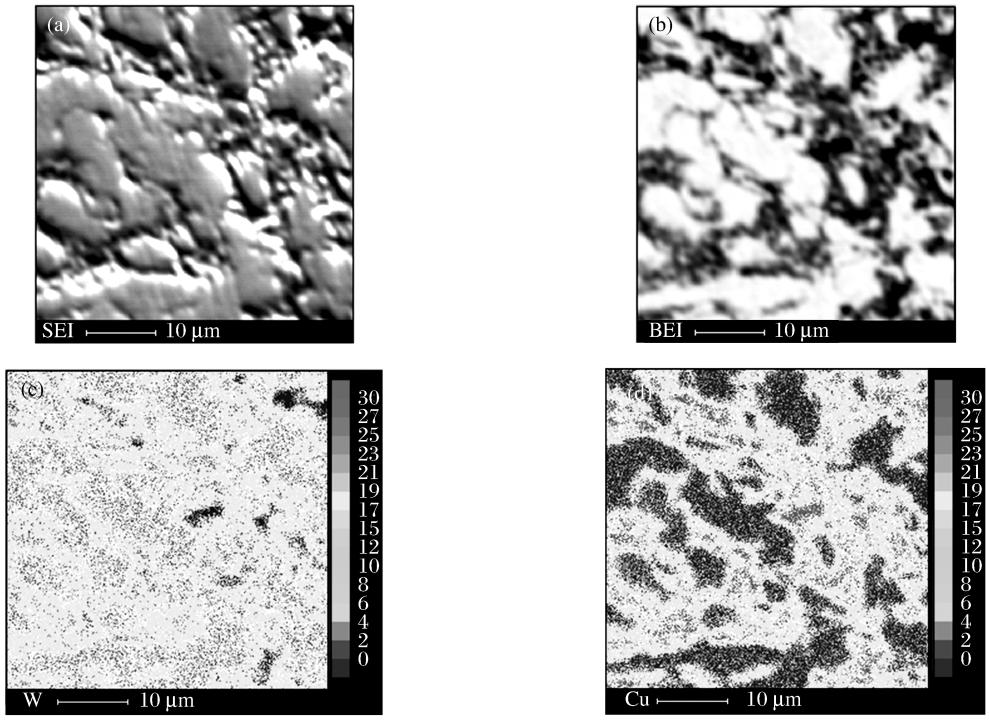


图 6　样品的 EPMA 图

Fig. 6　EPMA maps of the specimen

图 7 为 W-Cu 合金材料拉伸断口的 SEM 形貌。由图 7 可知:结构中存有少量孔洞,不存在韧窝,可以断定没有发生韧性断裂,考虑到样品中不存在解理面,因此不是完全的脆性断裂;断裂沿着晶粒的边界传播,可以断定样品的断裂形式为沿晶断裂。

测得 W-Cu 合金材料的硬度保持在 330 HV,具有较高的硬度值;电导率为 20 MS/m。综合以上数据,可以认为采用爆炸压实法制取的 W-Cu 合金材料具有良好的物理性能。

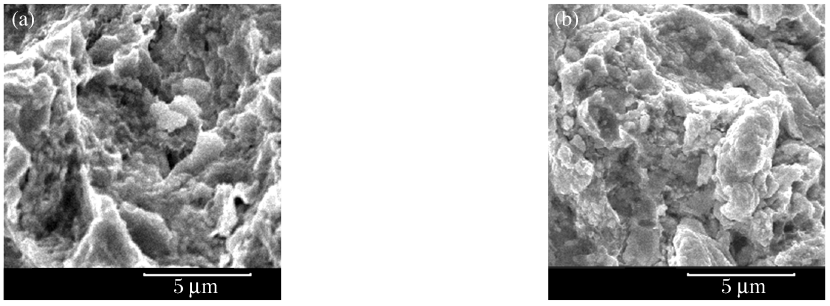


图 7　W-Cu 复合材料断口的 SEM 形貌

Fig. 7　SEM images of fracture surface of the W-Cu composites

4　结　论

利用高能球磨法,制备出了晶粒尺寸为纳米级的 W-Cu 合金粉末。通过 XRD 分析,发现合金粉末中部分 Cu 固溶于 W 中,形成固溶体。W-Cu 合金粉末在 850 ℃下通氢还原 3 h 后,在炸药填充厚度为 18 mm、炸药爆速为 5 000 m/s 的条件下爆炸压实,得到了致密度为 98.0%的复合材料。复合材料结构内各成分及元素分布基本保持均匀,复合材料的断裂形式为沿晶断裂。用爆炸压实法制得的 W-Cu 样品经退火处理后,其硬度为 330 HV,电导率为 20 MS/m,物理性能良好。

References:

[1] Lü D M. The New Progress of W-Cu Composite Materials [J]. China Tungsten Industry, 2000, 15(6): 27-31. (in Chinese)
吕大铭. 钨铜复合材料研究的新进展 [J]. 中国钨业, 2000, 15(6): 27-31.

[2] Liu B F, Tan D Q, Zhou L. The Research Progress on Preparation of W-Cu Nanocomposites [J]. Materials Review, 2005, 19(Supplement 2): 180-183. (in Chinese)
刘兵发, 谭敦强, 周 浪. 纳米钨-铜复合材料制备工艺的研究 [J]. 材料导报, 2005, 19(增 2): 180-183.

[3] Tilliander U, Bergqvist H, Seetharaman S. Morphology Studies of a W/Cu Alloy Synthesized by Hydrogen Reduction [J]. J Mater Res, 2006, 21(6): 1467-1475.

[4] Cheng J, Lei C, Xiong E, et al. Preparation and Characterization of W-Cu Nanopowders by a Homogeneous Precipitation Process [J]. J Alloys Compd, 2006, 421(1-2): 146-150.

[5] Lu K, Lu L. Progress in Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(8): 785-789. (in Chinese)
卢 柯, 卢 磊. 金属纳米材料力学性能的研究进展 [J]. 金属学报, 2000, 36(8): 785-789.

[6] Mamalis A G, Vottea I N, Manolakos D E. On the Modelling of the Compaction Mechanism of Shock Compacted Powders [J]. J Mater Process Technol, 2001, 108(2): 165-178.

[7] Morris D G. Bonding Processes during the Dynamic Compaction of Metallic Powders [J]. Mater Sci Eng A, 1983, 57(2): 187-195.

[8] Shao B H, Gao J X, Li G H. The Mechanism of Energy Deposition at the Interface of Metal Powder in Explosive Consolidation [J]. Explosion and Shock Waves, 1989, 9(1): 17-27. (in Chinese)
邵丙璜, 高举贤, 李国豪. 金属粉末爆炸烧结界面能量沉积机制 [J]. 爆炸与冲击, 1989, 9(1): 17-27.

[9] Raghu T, Sundaresan R, Ramakrishnan P, et al. Synthesis of Nanocrystalline Copper-Tungsten Alloys by Mechanical Alloying [J]. Mater Sci Eng A, 2001, 304-306: 438-441.

[10] Fan J L, Liu J, Yan D J, et al. Study of Process of Fine-Grained W-Cu Composites [J]. Powder Metallurgy Technology, 2004, 22(2): 83-86. (in Chinese)
范景莲, 刘 军, 严德剑, 等. 细晶钨铜复合材料制备工艺的研究 [J]. 粉末冶金技术, 2004, 22(2): 83-86.

Experimental Study on Explosive Compaction of W-Cu Nanocomposites

LI Xiao-Jie, WANG Zhan-Lei, YAN Hong-Hao,
WANG Xiao-Hong, ZHANG Yue-Ju

(*Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian* 116024, *China*)

Abstract: Explosive compaction was used to fabricate dense W-Cu composites in a cylindrical configuration/single tube set-up, and the highest density of the compacts reached 98%. The W-Cu alloy powders produced by mechanical alloying were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The effect of reduction temperature of the powder mixture on density was studied. Using electron probe micro analyzer (EPMA) and scanning electron microscope (SEM), the distribution of elements and fracture surface morphology were observed and analyzed. The hardness and conductivity were also measured. The results showed that the W-Cu alloy powders compacted by explosive are transformed into the high-density nanocomposites, which demonstrated the characteristics of high hardness, uniform structure and fine grain.

Key words: explosive consolidation; W-Cu alloys; density; hardness