

机械球磨对热挤压 W-40Cu 材料组织和性能的影响

李达人, 于 洋, 刘祖岩, 王尔德

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 通过对 W-40Cu (质量分数, %, 下同) 混合粉未经不同时间机械球磨后进行热挤压, 获得了 W-40Cu 合金。研究了机械球磨对热挤压坯料组织和性能的影响。结果表明, 长时间的机械球磨对热挤压坯料组织和性能产生了不利的影响, 坯料内部钨相尺寸随着球磨时间的延长而出现了明显的大小不均, 同时材料的相对密度和电导率随着球磨时间的延长逐渐降低, 硬度值稍有升高。

关键词: W-40Cu; 机械球磨; 热挤压

中图分类号: TF125.2⁺41

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0738-04

钨铜材料具有高强度、高硬度、良好的耐电弧烧蚀性和抗熔焊性等优点, 已被应用于真空开关电触头、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等。目前, 各种新的可能应用还在不断地研究和开发中, 如它可以用作高速旋转和运动的固体密封件; 各种仪器仪表中无磁、低膨胀、高弹性模量, 防辐射屏蔽等特殊要求的零部件等等^[1~5]。

近年来, 钨铜材料在大规模集成电路和大功率微波器件中作为基片、嵌块、连接件和散热元件得到了迅速的发展。例如, “宙斯盾”系统的 AN/SPY 相控阵雷达, 就是采用钨铜作为雷达微波管的热沉^[6]。但是, 作为微电子技术应用的钨铜材料, 需要很高的性能和要求, 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, 这是与常规使用的钨铜材料完全不同的。因此, 钨铜材料的制取工艺必须要有一个新的飞跃。

钨铜之间基本不互溶, 即使液相烧结, 也很难致密。由于材料的致密度与其性能之间有着必然的关系, 材料致密度低, 组织分布不均匀, 将大大降低其各种性能。机械球磨能够有效地细化晶粒, 提高粉末的活性; 但是随着机械球磨时间的延长, 粉末颗粒被细化, 缺陷增多, 加工硬化程度大大提高, 这将影响到粉末在后续加工过程中的性能。而热挤压具有高的水静压力, 有利于粉末的致密化, 获得相对密度较高的粉末材料。本实验主要研究了机械球磨对热挤压 W-40Cu

材料组织和性能的影响。

1 实 验

所用铜粉粒度为 <50 μm , 纯度为 99.9%; 钨粉纯度 99.9%, 粒度为 0.8 μm 。按照比例(钨 60%, 铜 40%)将粉末放入高能球磨机球磨筒内球磨混粉。为了防止球磨过程中粉末氧化, 将球磨筒密封并抽真空, 之后充入高纯氩气 (99.99%), 重复一次后充入 0.15 MPa 氩气。球磨时球磨筒壁采用循环水冷却。球、料质量比为 5:1。转速为 300 r/min。混合粉末经单向冷压, 获得直径 40 mm, 高 40 mm 的冷压坯, 在不同温度热挤压, 挤压比约为 64。热挤压的设备采用 315 t 四柱式液压机。模具在挤压前预热至 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果和讨论

2.1 机械球磨与冷压制坯

原始电解铜粉, 形貌为粗大的树枝晶, 而钨粉则是细小的颗粒状, 经球磨混粉 4 h 后, 细小的钨颗粒均匀地分布在铜基体上, 见图 1。

图 2 给出了 W-40Cu 未球磨粉末压坯相对密度与压制压力的关系曲线。冷压坯料的相对密度随着压制压力的增加呈上升趋势。当达一定程度后, 这种趋势变缓。因为在压制的初期, 主要靠颗粒之间的相对滑动、粉末重排致密。这期间粉末之间的空隙很大, 所以相对密度可以很快地提高。随后, 压力继续增加, 这时就要靠粉末的塑性变形来填充孔隙进行致密。由

收到初稿日期: 2008-03-29; 收到修改稿日期: 2008-11-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50575050)

作者简介: 李达人, 男, 1981 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86414267, E-mail: darenli@hit.edu.cn

于加工硬化, 粉末破碎, 变性抗力增大, 因此这一过程坯料的致密度的增加变得缓慢。对于球磨粉末压坯而言, 球磨时间短的粉末, 球磨过程中产生的加工硬化比较小, 与长时间球磨的粉末相比, 屈服强度较低, 变性抗力小, 使得其更容易致密。

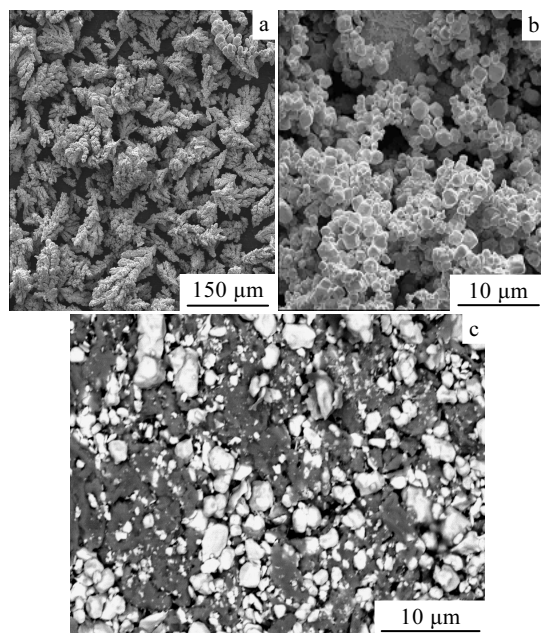


图1 铜粉、钨粉及混合粉末形貌

Fig.1 Morphologies of powders: (a) Cu powder, (b) W powder, and (c) mixed powder

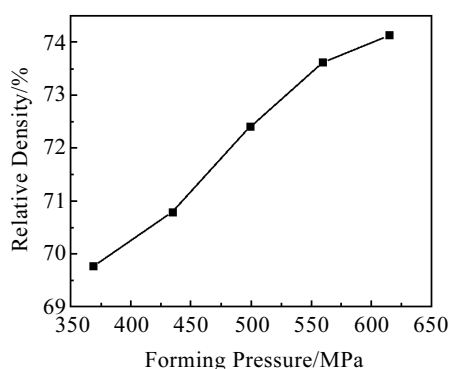


图2 冷压坯相对密度与成形压力的关系

Fig.2 The relationship between the relative density and the pressure of the cold-pressed compacts

图3给出了在一定压力下冷压制坯, 冷压坯相对密度与球磨时间的关系曲线。可以看出, 随着球磨时间的延长, 冷压坯密度逐渐下降。在球磨过程中, 因为高能球磨, 铜颗粒和钨颗粒被细化, 由于铜有很好的延展性, 所以尽管经过长达10 h的球磨, 粉末的加

工硬化程度仍然不高, 相对密度值下降不大。但是, 在长时间的球磨过程中, 进入材料的杂质增多, 从而影响材料的最终性能。

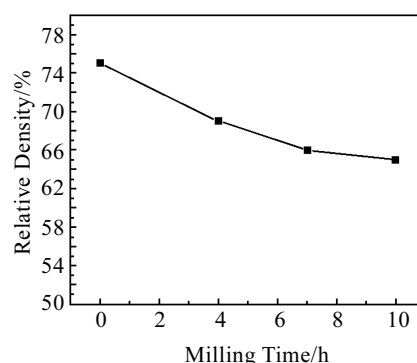


图3 冷压坯相对密度与球磨时间的关系

Fig.3 The relationship between the relative density and the milling time of the cold-pressed compacts

2.2 W-40Cu 的热挤压致密

热挤压过程中, 挤压温度越高, 材料的流动性越好, 流动应力越小, 减小挤压抗力; 同时, 温度提高也有利于原子间的扩散, 提高相对密度, 这对材料最终的硬度和电导性能都有着积极的影响。但是如果温度过高, 挤压力将减小, 水静压力也减小, 反而不利于孔隙的焊合。在热静液挤压工艺中, 合理地选择润滑介质, 不仅可以降低金属流动所需要的力, 而且对材料的最终性能也起着非常重要的作用。

坯料经热挤压变形, 其相对密度得到了很大的提高。图4给出了机械球磨不同时间的粉末热挤压后, 材料密度与球磨时间的关系曲线。容易看出, 随着机械球磨时间的延长, 材料的密度值降低。这是因为随着球磨时间的延长, 钨和铜的加工硬化程度提高, 从而提高了挤压抗力, 削弱了致密化效果, 导致密度降

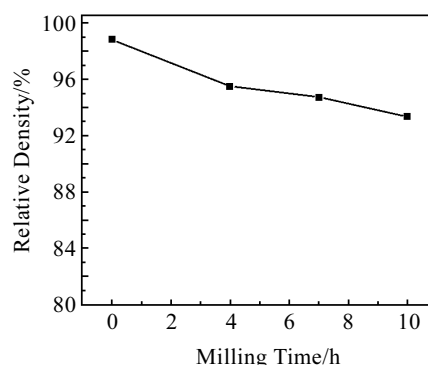


图4 球磨不同时间粉未经热挤压后相对密度曲线

Fig.4 The relationship between the relative density and the milling time of the extruded samples

低。从图中可以看出,未球磨粉末经过热挤压后,相对密度值达到 98.8%,达到了致密化的目的。

2.3 W-40Cu 挤压坯组织与性能

2.3.1 挤压坯的显微组织

通过对球磨不同时间粉末坯料热挤压后的扫描电镜照片的分析(图 5)可看出,挤压后材料中的 W 相十分细小,形成了钨骨架,这对于提高材料的硬度、强度、抗磨损性、抗烧蚀性能以及延长材料寿命是有利的。铜相呈网状连续分布在钨相之间。在热挤压过程中,铜相被拉长,钨相基本没有产生变化。铜的存在协调了变形,使钨颗粒重排,致密。这对沿棒材长度方向的导电导热性能的提高是很有意义的。

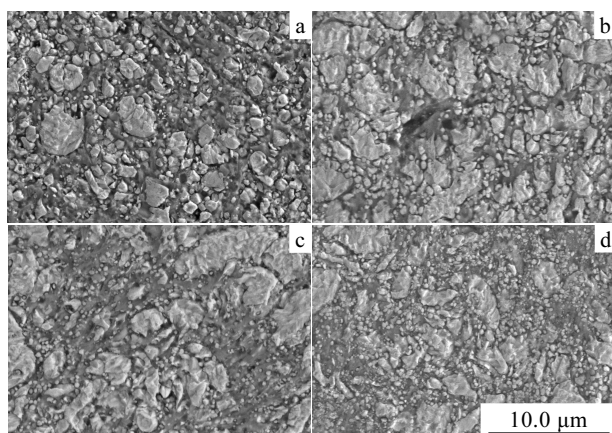


图 5 球磨不同时间粉末坯料热挤压后扫描电镜照片

Fig.5 The SEM metallographs of the extruded samples milled for different time: (a) unmilled, (b) 4 h, (c) 7 h, and (d) 10 h

从图 5 不同球磨时间的各个分图中还能看出,未球磨粉末的坯料热挤压后,钨颗粒比较细小,基本在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 之间,最大不超过 $4\ \mu\text{m}$ 。而球磨粉末的坯料,随着球磨时间的延长,热挤压后钨相尺寸出现差别,小颗粒(小于 $1\ \mu\text{m}$)和大颗粒($2\sim 5\ \mu\text{m}$)都比较多。这是由于长时间球磨使钨颗粒细化,活性增加,在挤压前的加热和保温过程中,位置离得近的钨颗粒更容易烧结成块,形成大颗粒,而未烧结在一起的细小的钨颗粒,则均匀分布在铜基体上。

2.3.2 电导率

图 6 给出了未退火和经 $800\ ^\circ\text{C}$, 2 h 退火后坯料的电导率随球磨时间变化曲线。从图中可以看出,对挤压态坯料而言,未球磨的挤压坯有着最高的电导率,为 56.4%IACS。随着球磨时间的延长,电导率反而降低,最低达到 43%IACS。电导率降低的主要原因有以下两点:首先,与密度随球磨时间变化的规律相对应,

长时间球磨的粉末,挤压抗力增大,致密化效果减小,孔隙率高,这也导致电导率下降;其次,如图 5 扫描照片所示,随着球磨时间的延长,坯料烧结热挤压后,钨颗粒出现严重的大小不均,这种不均匀性也将对电导率产生不利的影响。

经过热挤压,主要是铜相在挤压过程中产生了塑性变形。坯料还处于挤压态,铜晶粒内部还有大量的缺陷存在,这些缺陷将对电子在材料中的传播产生不利影响,降低电导率。所以需要材料进行退火,进一步提高电导率。

从图 6 中还可以看到,退火后,不同球磨时间的坯料电导率都有所上升。其中,未球磨的热挤压坯料上升最多,最高已经达到 61%IACS。而经过球磨的热挤压坯料上升幅度较小。这是因为经过球磨的坯料,杂质的加入、铜的氧化和钨颗粒大小不均成为了影响电导率值的主导因素,这些因素不受退火过程的影响,使得退火对电导率的提高并没有太大的帮助。

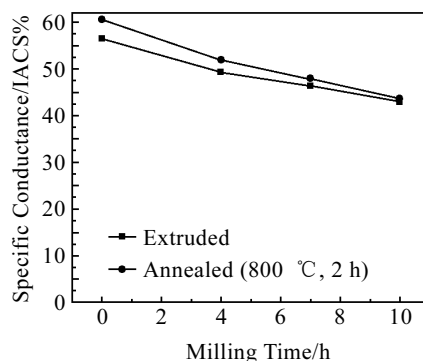


图 6 挤压坯电导率随球磨时间变化曲线

Fig.6 The relationship between the specific conductivity and the milling time of the extruded samples

2.3.3 硬度值

图 7 给出了未退火和经 $800\ ^\circ\text{C}$, 2 h 退火后坯料的硬度值随球磨时间变化曲线。从图 7 中可以看出,对于挤压态坯料,随着球磨时间的延长,材料的维氏硬度逐渐提高,由未球磨的 2.35 GPa 上升到球磨 10 h 的 2.6 GPa。长时间机械球磨的挤压坯,颗粒加工硬化现象较严重,虽然在热挤压过程中有所回复,但并不完全,导致硬度升高。同时,在 W-Cu 材料中,W 相是影响硬度值的最主要因素,而由图 5 的微观组织可以看出,与未球磨挤压坯相比,球磨 10 h 的挤压坯细小的钨颗粒(小于 $1\ \mu\text{m}$)大大增多,这对材料硬度值的提高有着决定性的作用。

虽然长时间球磨使得硬度提高,对材料的耐磨损、耐烧蚀等性能很有利,但却导致电导率的降低。而从

图7中可以看出,即便是未球磨的材料,经过热挤压后,硬度值也能达到2.35 GPa,已经完全可以满足使用中对耐磨损耐烧蚀性能的要求。

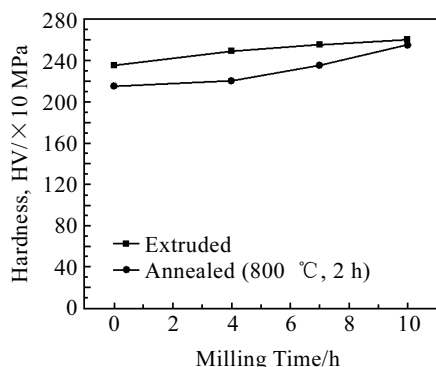


图7 挤压坯硬度随球磨时间变化曲线

Fig.7 The relationship between the hardness and the milling time of the extruded samples

退火后,虽然坯料的电导率得到一定程度的提高,但退火使得铜的加工硬化得到回复,材料将会软化,硬度值下降。从800 °C, 2 h退火后材料硬度值随球磨时间的变化曲线可以看出,退火后,材料的硬度值略有下降,未球磨的坯料从退火前的2.35 GPa下降到2.15 GPa。

3 结 论

1) 随着球磨时间的延长,挤压态坯料相对密度和电导率逐渐降低,硬度值稍有上升。

2) 经过800 °C, 2 h退火,不同球磨时间的坯料电导率均有所上升,硬度值下降。其中,未球磨坯料获得了最高的电导率(61%IACS)和极高的硬度值(2.15 GPa)。

参考文献 References

- [1] Lü Daming(吕大铭). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 1999, 14(5~6):182
- [2] Li Yunping(李云平) et al. *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2001, 18(4): 232
- [3] Fan Jinglian(范景莲) et al. *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2003, 13(2): 9
- [4] Jiang Guosheng(姜国圣) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 1999, 136: 39
- [5] Lü Daming(吕大铭). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2000, 15(6): 27
- [6] Liu Zhengchun(刘正春) et al. *Ordinance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2001, 24(2): 49

The Influence of Mechanical Milling on Microstructure and the Properties of W-40Cu Composite by Hot Extrusion

Li Daren, Yu Yang, Liu Zuyan, Wang Erde

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The mixed powder of W-40Cu ball-milled for different time was cold-pressed into a compact, then it was hot-extruded into W-40Cu composite. The effects of the mechanical ball milling on the microstructure and the performance of the composite were investigated. The results show that ball milling for long time has unbeneficial effect on the microstructure and the performance of the composite. With prolonging of ball milling, the inhomogeneity of tungsten phase size within the composite appears obviously, the density and specific conductance of the composite decrease, and the hardness increases.

Key words: W-40wt%Cu; mechanical milling; hot extrusion

Biography: Li Daren, Candidate for Ph.D., School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86414367, E-mail: darenli@hit.edu.cn