

· 专题论述 ·

钨铜复合材料的应用与研究现状

范景莲, 彭石高, 刘 涛, 成会朝

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 在简述钨铜复合材料具有良好导热、导电性和高温抗氧化性等优良性能及其在电子封装、集成电路、国防军工、航空航天等高尖端技术的应用拓展空间的基础上, 介绍了国内外钨铜材料的主要应用领域和制备新工艺的研究发展现状。

关键词: 钨铜复合材料; 制备技术; 应用与研究

中图分类号: TG 146.411 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0536(2006)03-0030-06

Application and Latest Development of W-Cu Composite Materials

FAN Jing-lian, PENG Shi-gao, LIU Tao, CHENG Hui-chao

(State Key Laboratory for Power Metallurgy, Central-south University, Changsha 410083, China)

Abstract: Description is made of the W-Cu composite materials in respect of its performance such as good thermal and electric conductivity and high-temperature oxidization-resistance, its wide applications in the high-tech fields of electron sealing, integrated circuit, national defense military, aerospace. In the paper is introduced the main applications and latest development of new technology of the W-Cu materials both at home and abroad.

Keywords: W-Cu composite material; production technology; application and development

前 言

钨铜复合材料因结合了钨和铜的诸多优良特性(如钨的高熔点、低线膨胀系数和高强度, 铜的良好导电和导热性), 而具有良好的导热导电性、耐电弧侵蚀性、抗熔焊性和耐高温抗氧化等特点, 现已广泛应用于电力、电子、机械、冶金等行业^[1~3]。

钨铜复合材料自 20 世纪 30 年代问世以来, 在很长一段时间内主要用作各类高压电器开关的电触头。正是由于钨铜复合材料高的耐压强度和耐电烧蚀性能, 使高压电器开关的耐压等级和使用功率不断提高, 并成为高压电器开关中不可缺少的关键材料。到了 60 年代, 钨铜材料作为电阻焊和电加工的电极和航天技术中接触高温燃气的高温材料逐步得

到应用。但是直到 80 年代, 随着钨铜材料生产工艺的改进及质量的提高, 钨铜复合材料才得到比较广泛和成熟的应用。20 世纪 90 年代, 随着大规模集成电路和大功率电子器件的发展, 钨铜材料作为升级换代的产品开始大规模地用做电子封装和热沉材料。伴随着钨铜材料每一次新应用的开发, 对其质量和性能均提出了新的更高要求, 同时也促进了钨铜材料新的制取工艺的不断发展。但是, 钨铜材料是一种典型的假合金, 因钨和铜不相溶, 烧结全致密化困难, 孔隙度较大, 故对材料的导热导电性能、气密封性和力学性能等有很大的不利影响。采用传统的粉末冶金工艺所制备的钨铜复合材料存在显微组织粗大, 残余孔隙度大; 材料微观组织的均匀化不完全; 产品的形状、大小受到限制等问题, 从而不能最

收稿日期: 2005-11-23; 修回日期: 2005-12-07

基金项目: 国家“863”国际合作重大项目资助(2002AADF3305)

作者简介: 范景莲(1967-), 女, 材料学博士, 教授, 博士生导师, 长期从事难熔钨合金与硬质合金制备新技术的研究, 现主要研究方向为超细/纳米新型钨基复合材料的制备技术, 承担多项国家“863”项目和军工项目。

大限度发挥材料的潜力。

近年来,材料科学工作者对钨铜复合材料的制造工艺以及新应用等进行了大量的探索研究工作,以使其适应各种新技术的要求。本文将重点对此予以介绍。

1 钨铜材料主要应用种类

1.1 真空开关电器用钨铜复合材料

钨铜材料作为高压电器开关的电触头在真空开关电器中已获得广泛应用,在钨铜制品中占有很大份额。而且由于钨铜材料的优良导电性和耐电烧蚀性,现已用于以 SF₆ 为灭弧介质的新型高压电器开关中^[4~6]。同时,20 世纪 80 年代前后,另一类新开发的真空开关用钨铜材料则在量大面广的低于 35 kV 的中、高压电器中得到广泛应用,此类真空电器开关体积小、性能好,操作方便,且容易维护,使用寿命长,并具有能适应易燃、易爆、高寒、潮湿及腐蚀环境使用等优良特点,已成为中高压(6~35 kV)电网和电气化铁路的主导开关电器^[5~7]。

真空用钨铜触头材料除应具有常规电触头所需性能外,还特别要求其应符合真空应用材料中的气体含量极低的要求,故需采用特殊工艺如高温或真空脱气、真空熔渗等制备。在真空钨铜触头材料中,除常规的钨铜触头材料牌号外还发展了高钨低铜类钨铜制品,如 W-10Cu、W-15Cu 等,几种主要真空钨铜材料的牌号及其气体含量、导电性能和硬度如表 1 所示。当要求钨铜材料在低截流值的场合使用时,

表 1 国内外部分真空触头用钨铜材料的成分及性能^[6]

产地	牌 号 [†]	铜含量 %	气体含量 10 ⁻⁶	电导率 MS·m ⁻¹	硬度 HV
澳大利亚	K10VS	10	—	22	313±5
	K20VS	20	—	25	260
	K33VS	33	—	28	190±20
德国	W20CuV*	20	75	16	220
	W35CuV*	35	75	23	150
	W35CuSbV*	35	120	10~16	200~240
美国	WCu10V	10	15	22	240~260
	WCu15V	15	15	24	220~240
中国	WCu10V*	10	120	14	260~280

†带*者表示含有其他添加剂。

则可在其中加入少量其他低熔点金属,如 Sb、Bi、Te 等。

1.2 电加工电极用钨铜复合材料

在电火花加工发展开始的较长时期内,普遍采用铜和铜合金作为加工电极。虽然铜和铜合金价格低廉、使用方便,但是由于铜及铜合金电极不耐电火花烧蚀,导致电极消耗大,加工精度差(有时需进行多次加工)。随着模具精度和许多难加工材料部件用量的不断增加,以及电火花加工工艺的日益成熟,钨铜材料作为电火花加工电极的用量与日俱增。采用钨铜材料的电加工电极,不仅使被加工模具及部件的精度提高,而且电极损失小,加工效率高,甚至一次即可完成产品的粗加工和精加工^[5]。

电火花加工电极的特点是品种规格繁多,批量小而总量大。作为电加工电极的钨铜材料应具有尽可能高的致密度和组织的均匀性,特别是一些细长棒材、管料以及异型电极,如果采用常规的方法制取,则工艺十分繁杂,材料利用率很低。

1.3 电子封装及热沉用钨铜复合材料

钨铜两相复合材料具有较高的导热性和低的热膨胀系数,在大功率器件中被视为一种很好的热沉材料。近年来,国内外已有很多专家和学者对钨铜作为热沉材料进行了大量研究。这些研究主要包括粉末改性,添加活性剂以提高钨铜的烧结密度等。随着电子器件的大功率化和大规模集成电路的发展,提出了相应材料升级换代的要求,由于钨铜复合材料既具有很高的耐热性和良好的导热导电性,同时又具有与硅片、砷化镓及陶瓷材料相匹配的热膨胀系数,故作为嵌块、连接件和散热元件得到了迅速应用,现已成为新的重要的电子封装和热沉材料^[7]。

目前,钨铜材料的相对致密度最高可达 99% 以上,采用纯度较高的粉末原料,W-15Cu 材料的热导率可达 200 W/(m·K)。作为电子封装及热沉材料,对钨铜材料的质量和性能有着更高的要求,不仅要求纯度高且应组织均匀、漏气率低、导热性很好及热膨胀系数小,故须严格控制生产工艺和产品质量。表 2 列出了用于封装热沉的主要钨铜材料的性能。

1.4 高温用钨铜材料

由于钨铜材料具有很强的耐高温性能,20 世纪 60 年代,美国就开始利用这一特点将其用作电磁炮的导轨材料、火箭导弹上的喷管喉衬及燃气舵等高温下应用的部件。其应用原理是当燃气温度接近甚

表2 用于封装热沉的钨铜材料的主要性能^[5]

产地	铜含量 %	密度 g·cm ⁻³	热导率 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	热膨胀系数 10 ⁻⁶ K ⁻¹
澳大利亚	10	17.1	185	6.4
	15	16.4	198	7.3
	20	15.5	217	8.3
美国	10	17.4	188	6.3
	15	16.4	208	7.1
	20	15.5	221	7.9
中国	10	17.0	140~170	5.6~6.5
	15	16.4	160~190	6.3~7.3
	20	15.6	180~210	7.6~9.1

至超过金属钨的熔点时(>3 400 ℃),钨铜材料因其所含铜的蒸发而大量吸热,大大降低了钨铜部件的表面温度,从而能在一般材料无法承受的高温环境中使用。随着钨铜材料在军事国防领域新用途的开发,高温钨铜材料的应用正在大幅增长。

作为高科技及军事国防用钨铜材料须具有很高的可靠性,这对材料性能提出了更高的要求,特别是高温强度和高温燃气中的烧蚀性能等。目前高温用钨铜材料的主要性能指标如表3所示。

表3 高温用钨铜材料的主要性能^[5]

铜含量 %	相对密度 %	硬度 HRC	断裂韧性 MPa·m ^{1/2}	抗拉强度/MPa		
				室温	800 ℃	1 800 ℃
13.2	98.5	28	17.2	822	307	54
7.6	98.6	33	14.1	948	340	98
5.9	98.4	33	13.0	755	343	84

1.5 其他应用

根据钨铜复合材料的各项特性,其各种新的可能应用仍在不断研究与开发中,如可以作为重载荷滑动摩擦轴承的加强筋,高速旋转和运动的固体密封件,各种仪器仪表中要求无磁、低膨胀、高弹性模量、防辐射屏蔽等特殊要求的零部件,聚合反应堆,承受和传递大热流的装置材料等。其他诸如激光器、通讯设备、办公设备以及体育和运动器件等均可成为钨铜复合材料新的应用领域^[6]。

2 钨铜复合材料的制备工艺

钨铜的熔点相差很大,钨的熔点为3 410 ℃,远

高于铜的沸点且钨铜不互溶,因此钨铜复合材料只能采用粉末冶金方法制备。从提高材料的致密度等性能出发,国内外学者对钨铜材料的制备工艺进行了大量研究,形成了多种烧结方法,下面将对其基本情况介绍。

2.1 高温液相烧结

高温液相烧结是将钨粉和铜粉按一定比例混合、压制、液相烧结而制得钨铜复合材料的工艺方法。传统作法通常在高于铜熔点300 ℃以上进行高温液相烧结使其致密化,特点是生产工序简单,但存在烧结温度高,烧结时间长、铜大量挥发、烧结性能较差、烧结密度较低(只为理论密度的90%~95%)等缺点,不能满足使用要求。因此,为了提高材料密度,在液相烧结之后需增加相关后处理工序如复压、热压、热锻等,然而却增加了工艺的复杂性,应用受到限制。A K Bhalla^[8]等人采用爆炸压实法制备的钨铜材料,具有较好高温液相烧结效果。采用以上几种方法制备的材料性能如表4所示。另外,在高温液相烧结过程中发现,钨、铜粉末的粒度大小也影响钨铜复合材料的烧结致密度,粉末越细,获得的烧结致密度越高。

表4 不同方法制备W-30Cu材料的性能

制备方法	相对密度 %	硬度 HV	电导率 [†] %	抗弯强度 MPa
液相烧结	95	190~215	45	715
液相烧结+复压	94~95	185~220	45	1 080
液相烧结+热锻	98~99	200~225	44	—
爆炸压实	98~99	210~250	45	1 340

† IACS,即以国际标准软铜的电导率为100%。

2.2 活化液相烧结

活化液相烧结是采用在钨铜材料中加入微量(0.1%~0.5%)Pd、Ni、Co、Fe等第三种金属元素的方法,促使不溶解于铜的钨相溶解于铜相中,而在液相烧结过程中形成含有这些金属元素的γ相。与高温液相烧结法相比,该方法不仅降低了烧结温度,缩短了烧结时间,而且烧结致密度大大提高。J L Johnson^[10]等人研究了采用过渡族元素Pd、Ni、Co、Fe对钨铜材料烧结的活化效果。研究表明Co、Fe的活化效果最好,可明显提高钨铜材料的致密度,Ni、Pd在W-Cu中的活化效果不明显,比其在纯钨粉中的活化效果要差,其原因为Ni、Pd与Cu形成

无限固溶体,不能起到活化效果,而 Co、Fe 与 Cu 只形成有限固溶体,在烧结过程中微量元素形成的第二相会在晶界中析出,并形成金属间化合物,促使钨的致密化。J L Johnson 和 R M German^[10~12]等人对 W-10Cu 系的研究还表明,当 Co 含量为 0.35% 时,于 1 300 °C 烧结 1 h 后的材料性能很好,如表 5 所示。

表 5 活化烧结钨铜材料的性能

材料	相对密度 %	硬度 HV	抗弯强度 MPa
W-10Cu-0.35Co	98~99	300	1 147
W-Cu-0.35Co	97~98	275	—

由表 5 可知,活化强化液相烧结可使钨铜材料获得较高的相对密度、硬度、抗弯强度等性能。但值得注意的是,活化剂的加入会影响高导电相铜的导电和导热性能,从而显著降低了材料的导热导电性能,这对要求高导电导热性的微电子材料来说是不利的。因此该方法所制备的材料只适用于导电、导热性能要求不高的场合。

2.3 熔渗法

熔渗法^[9]是将钨粉压制成坯块,在一定温度下预烧制备成具有一定密度和强度的多孔钨基体骨架,然后将熔点较低的金属铜熔化渗入到钨骨架中,从而得到较致密钨铜材料的方法。其机理主要是当金属液相润湿多孔基体时,金属液在毛细管力作用下沿颗粒间隙流动填充多孔钨骨架孔隙,从而获得较致密的材料。采用该方法可以改善钨铜材料的韧性。采用熔渗法所制备的高致密度钨铜复合材料,其导热和导电性能良好,但因钨骨架很难做到孔隙全部连通及大小一致,且熔渗后的产品也很难保证铜分布的均匀性,从而势必影响到材料性能。

随着粉末增塑近净成形技术的发展和现代科学技术对零部件形状复杂程度要求的提高,钨骨架的制备已由单一的传统粉末冶金模压成形向挤压成形和注射成形方向发展。如美国的 R M German 等人采用注射成形技术制备钨骨架,获得了较好的效果^[10,12],他们将预先制备的钨骨架经 900 °C 预烧,在 1 500 °C 熔渗 90~120 min,所获得的合金性能优良,具体如表 6 所示。

由于该方法所制备钨铜复合材料的性能优良,

表 6 注射成形和熔渗法制备的钨铜材料性能^[12]

材料	相对密度 %	硬度 HV	抗弯强度 MPa
W-20Cu	99.23	322	—
W-15Cu	99.33	366	—
W-10Cu	99.20	405	1 492

因此应用最为广泛。然而,采用该方法也有很大的不足,具体表现在熔渗后需要进行机加工以去除多余的金属铜,增加了后序机加工费用,降低了成品率,而且也不利于在形状复杂零部件中采用。

2.4 粉末的超细/纳米化及一步烧结近全致密法

超细/纳米粉末具有一系列优良的特点:如粉末的晶粒细小,比表面积大,粉末之间的接触界面大,表面活性大,烧结驱动力大,在不需要添加任何活化剂的情况下,烧结温度低、致密化快,而且致密度高,性能好。因此用超细粉末制备的钨铜复合材料具有非常高的致密度、高的导热导电性能、非常细小且均匀的显微组织结构,具有传统常规方法所制备钨铜复合材料无可比拟的优点。

超细/纳米钨铜复合粉末的制备方法有多种,如机械合金化(MA),溶胶-凝胶法(Sol-Gel),机械-热化学工艺合成法(Mechano-Thermochemical Process)等。

2.4.1 机械合金化

机械合金化(MA)是将 W、Cu 金属元素粉置于行星或转子高能球磨机中进行球磨,通过反复破碎、冷焊、再破碎、再冷焊,实现钨与铜的原子级混合,粉末成分分布非常均匀,粒度非常细,并且形成纳米晶的超饱和固溶体和非晶相。球磨过程采用气体保护以防止粉末氧化。工艺设备简单,是目前应用最为广泛的一种方法。

目前国内外学者对机械合金化制备纳米钨铜复合粉末的研究主要集中在以下几个方面:球磨转速,球料比,球磨时间,采用何种保护气氛等。Jim-Chun Kim^[13]等人主要对球磨机的转速进行了研究,采用球料比为 60:1,加入 1.5%(质量分数)的硬脂酸,将 W-30Cu 混合粉末球磨 100 h,当采用球磨机的转速为 400 r/min 时,可获得最稳定的钨铜复合粉末,且钨颗粒最细,约为 20 nm。此纳米粉末经 1 200 °C 烧结后可获得晶粒粒度为 1 μm,相对密

度大于97%的钨铜复合材料。I H Moon^[14]等人则对球料比和保护气氛进行了研究,采用球料比为10:1,球磨机转速为62 r/min,在氩气保护气氛下球磨W、Cu的相应氧化物如 $WO_{2.9}$ 、CuO,球磨时间为100 h,制得钨铜氧化物复合粉末,颗粒粒度为30~70 nm,并且在颗粒表面均匀包覆铜相。此外,最近G G Lee^[15]等人将 $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot 4H_2O$ 和 $[Cu(NO_3)_2] \cdot 3H_2O$ 混合,经250℃的热气流风干后得到粉末前驱体,然后将粉末前驱体经750℃煅烧2 h后得到钨铜的相应氧化物粉末,再将此粉末经150~200℃保温1 h和600~800℃保温1 h的二步氢还原法得到钨铜的金属粉末,将此还原粉末在氩气保护、球料比为50:1条件下球磨2 h,可制得粒度为100 nm的钨铜复合粉末。Kim J C^[16]等人用该方法在较低的温度下液相烧结制取了几乎完全致密的纳米钨铜复合材料。Ryu S S、Kim Y D^[17]等也研究了钨铜材料的机械合金化工艺,经过机械合金化的钨铜粉末,固相或液相烧结均对烧结致密化起着极其重要的作用,纳米晶钨铜粉烧结性能的改善,源于假合金内同种颗粒W-W之间的相互作用,以及不同颗粒W-Cu之间的相互作用。

国内学者对机械合金化法制备纳米钨铜复合粉末也进行了大量的研究。将钨粉和铜粉混合进行长时间的机械合金化,可以制得均匀分布的纳米晶钨铜复合合金粉末。含Cu 20%(质量分数)的W/Cu混合粉,机械合金化时间为50 h,可形成W(Cu)超饱和固溶体粉末^[3],经1 200℃~1 300℃烧结后,所制得钨铜复合材料的致密度可达99%,抗拉强度达700 MPa,延伸率达到5%~7%^[18]。

目前,机械合金化钨铜粉的最大缺点是长时间球磨使其杂质铁含量增加,而这将降低烧结后钨铜复合材料的导电导热性能。

经过机械合金化处理的钨铜粉在固相烧结时晶粒尺寸明显长大,其微观结构和液相烧结时相似。

2.4.2 溶胶-凝胶法

溶液-凝胶法(Sol-Gel)法的基本原理是将易于水解的金属化合物(无机盐或金属醇盐)置于某种溶剂中,使其与水或其他物质发生反应,经水解与缩聚过程逐渐凝胶化,再经干燥/煅烧和还原等后处理得到所需要的材料。其基本反应为水解和聚合,可在较低温度下制备纯度高,粒径分布均匀,化学活性高的单、多组分混合物(分子级混合)^[18]。以制取纯钨

粉为例,首先将 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 晶体加入到0.1 mol/L的盐酸中,然后在11.3 mol/L的盐酸中进一步酸化并且加热至298~333 K,控制化学合成条件如pH值等,可以得到凝胶状的钨酸前驱体,干燥后进行氢还原就可以得到钨粉。采用这种方法可制取粒度为2~5 nm的钨酸凝胶前驱体和10~30 nm的钨颗粒。制备多种元素的钨基复合纳米粉末的方法与此类似,不同之处是将多种金属盐溶液进行混合。用这种方法制得的W-Mo固溶体凝胶颗粒的尺寸为50~100 nm,制取表层涂镍的钨凝胶颗粒的尺寸为30~100 nm,制取表层涂铜的钨颗粒的尺寸为25~75 nm,且涂层的厚薄不一^[19]。

2.4.3 机械-热化学工艺合成法

G G Lee^[15]等人已采用机械-热化学工艺合成法,制备了纳米钨铜复合粉末。此粉具有很好的烧结活性,经1 200℃烧结1 h后即可获得近全致密、晶粒度为1 μm左右的细晶显微组织的钨铜复合材料。该方法是以偏钨酸铵和硝酸铜为原料制备混合溶液,然后采用喷雾干燥,通过旋转雾化和其后的干燥工艺得到金属盐混合粉末的前驱体,将前驱体煅烧,形成钨铜氧化物复合粉末,再将氧化物粉末球磨和采用二步氢还原法还原,从而制备出纳米钨铜复合粉末。

2.5 其他新工艺

2.5.1 纤维强化法^[21]

用具有一定方向性的纤维替代难熔金属粉末颗粒(如钨粉)与铜粉相互交替重叠冷压或将短钨单丝纤维和铜粉混合冷压,烧结后所制备的纤维强化金属基复合材料不仅具有很好的横向力学性能及导电、导热性能高,且能控制难熔金属在高温下的氧化飞溅,具有较高的耐蚀性。

2.5.2 特定结构法^[22]

为了提高钨铜复合材料的使用性能,在探索不同生产工艺的同时,也在改变其结构设计方面进行研究,即根据不同使用环境的特定要求,设计成具有特殊结构的专用元器件,从而保证产品的质量和使用要求。如当前使用的中空型电触头存在一空心区,触头在接触电弧时散热快、烧蚀小,故使用寿命较长。

3 烧结后的进一步致密化和强化处理

3.1 钨铜复合材料的热等静压

为了提高常规粉末冶金方法制取的钨铜复合材料的致密度,以提高材料的性能,可对熔渗法制得的钨铜材料进行热等静压处理^[23]。研究结果表明,热等静压可明显提高钨铜材料的密度和相应性能。如对含铜大于 30%(质量分数,下同)的钨铜材料进行热等静压处理后,其相对密度从 95%~96%提高到 99%以上;含铜 20%的钨铜材料的密度则从 97%左右提高到 99%左右。而密度的提高则可大大改善钨铜复合材料组织和性能的均一性,如使其硬度提高 30%以上,导电率提高 10%。同时,热等静压技术可将同一组成的钨铜扩散焊接成大的制件,或将不同组成的钨铜材料做成梯度材料和将钨铜材料与铜或铜合金结合成需要的钨铜复合材料等。

3.2 钨铜复合材料的变形加工

钨铜复合材料的塑性较低,变形加工较为困难,过去国内外对这方面的研究较少,但近年来在这方面的工作有所突破。Belk^[24]等通过冷轧对熔渗好的 W-Cu20、W-Cu30 和 W-Cu40 进行冷轧加工,每道次压缩变形量 5%~10%,总变形量 50%,当变形量为 25%时进行中间退火,研究了变形程度对材料性能和组织的影响。研究结果表明,随着变形程度加大,材料的硬度和强度提高;在变形量为 25%时,仅使材料中铜相发生变形,直到变形 50%时,材料中钨颗粒开始沿轧制方向伸长,变形才比较均匀。用挤压烧结圆坯或将烧结坯热压到致密状态后挤压,再经冷锻和热锻可以得到棒材;而用冷压密度为 75%的烧结板坯压缩变形 85%可制成薄板;用冷压烧结制备方坯,再采用冷锻、冷拔可以制成丝材,每次加工中间要进行适当的退火。用这种方法制备的材料具有完全致密的组织和优异的机械强度性能,可应用于许多领域。

4 展 望

随着科学技术的发展,钨铜复合材料的各种优越性能正引起越来越多的专家和行业的重视,无论在电气工业、微电子工业领域,还是在其他许多领域都将具有广泛的应用前景。特别是近年来纳米技术的飞速发展,钨铜材料在电性能、力学性能和可加工性等方面有了更大的优越性,使其在未来国防军工、航天航空和电子工业等领域具有更大的应用潜力。新型钨铜材料特别是纳米结构钨铜材料的研究,将是 21 世纪材料科学的热门研究之一。

参考文献:

- [1] 吕大铭. 真空开关和电子器件用钨铜材料[J]. 粉末冶金工业, 1998, (6): 32.
- [2] David L H. 用于散热片和电接触器的钨铜材料[J]. 中国钨业, 1997, 12(5~6): 21.
- [3] 李云平, 等. W-Cu(Mo-Cu)复合材料的最新研究状况[J]. 硬质合金, 2001, 18(4): 232.
- [4] 吕大铭. 我国钨铜、钨银材料的应用与发展[J]. 中国钨业, 1999, 14(5~6): 182.
- [5] 周武平, 等. 钨铜材料应用和生产的发展现状[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(1): 21.
- [6] 吕大铭. 钨铜复合材料研究的新进展[J]. 中国钨业, 2000, 15(16): 27.
- [7] Houck D L. 用于散热片和电接触器的钨铜复合材料[J]. 中国钨业, 1997, 12(11): 21.
- [8] 姜国圣, 等. 高钨钨-铜复合材料的研究现状[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1999, 4(1): 30.
- [9] 陶应启, 等. 钨铜复合材料的制备工艺[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(1): 49.
- [10] Johnson J L, *et al.* Phase equilibrium effects on the enhance liquid phase sintering of tungsten-copper[J]. Metall Trans A, 1993, 24A(11): 2 369.
- [11] Johnson J L, *et al.* Chemically cativated liquid phase sintering of tungsten-copper[J]. Int J of Powder Metall, 1994, 30(1): 91.
- [12] German R M, *et al.* Enhanced sintering through second phase additions[J]. Powder Metall, 1985, 28(1): 7.
- [13] Kim J C, *et al.* Metal injection molding of nanostructured W-Cu composite powder[J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1999, 34(4): 47.
- [14] Moon I H, *et al.* Full densification of loosely packed W-Cu composite powder[J]. Powder Metallurgy, 1998, 41(1): 51.
- [15] Lee G G, *et al.* Synthesis of high density ultrafine W/Cu composite alloy by mechanical process[J]. Powder Metallurgy, 2000, 43(1): 79.
- [16] Kim J C. Nanostructural characteristics and sintering behavior of W-Cu composite powder prepared by mechanical alloying[J]. J Adv Mater, 1999, 31: 37.
- [17] Ryu S S, *et al.* Dilatometric analysis on the sintering behavior of nanocrystalline W-Cu prepared by mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 335: 233.
- [18] 范景莲, 等. 细晶钨铜复合材料制备工艺的研究[J]. 粉

(下转第 19 页)

还原得到纯度为 99.92% 的海绵钯, Pd 的回收率达到 98.79%。②将王水直接加入废胶体钯中进行氧化破胶。当废胶体钯的 Pd 浓度为 0.2607 g/L, 反应温度为 100 ℃, 王水用量比为 0.16 时, 经提纯可得到海绵钯, 但 Pd 的回收率仅为 60.87%。

(2)电泳实验表明, 添加剂香草醛对盐基胶体钯的 ζ 电位值影响有以下规律: 在添加剂浓度不大的情况下, 它增大了盐基胶体钯的 ζ 电位值, 使胶体稳定性提高; 随着添加剂浓度的增大, 它反而减小了盐基胶体钯的 ζ 电位值, 使胶体稳定性降低。但是添加剂 Na_2SnO_4 对盐基胶体钯的 ζ 电位值影响不大, 因此不能起到提高胶体稳定性的作用。

(3)对添加了不同染料的镀液进行均镀和深镀能力测定, 结果表明, 最佳的添加剂染料是亚甲基蓝和罗丹明 B, 其均镀能力分别为 75.05% 和 68.42%, 深镀能力分别为 85% 和 88%。即添加了这两种染料镀液的分散能力和覆盖能力均较好。使用这两种镀液, 可以使镀件的深凹部位或内孔镀上镀层, 且金属镀件的镀层均匀分布, 具有整平光亮的较佳效果。

参考文献:

- [1] 韩洁, 等. 废印刷线路板的回收利用[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(6): 11.
- [2] 金鸿, 等. 印制电路技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [3] 郑雅杰, 等. 印制电路板孔金属化及其工艺改进途径[J]. 材料导报, 2003, 17(4): 11.
- [4] Kanzler Miriana, *et al.* Printed circuit board manufacture utilizing electroless palladium[P]. EP Pat: 697805, 1996-02-21.
- [5] Melka Jr, *et al.* Method and apparatus for the recovery of palladium from spent electroless catalytic baths[P]. US Pat: 4435258, 1984-03-06.
- [6] 沈钟, 等. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [7] 刘铭笏, 等. 用失效的 C-Pd 催化剂生产氯化钯[J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(1): 60.
- [8] 刘春奇, 等. 从废钯催化剂中回收钯[J]. 有色矿冶, 1996, (4): 34.
- [9] 刘建国, 等. 从微电子元件废料中回收钯、银[J]. 中国资源综合利用, 1996, (12): 11.
- [10] 舒余德, 等. 电镀添加剂作用机理的发展概况[J]. 电镀与环保, 1999, 19(6): 5.
- [11] 李葵英. 界面与胶体的物理化学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [12] 卢宜源, 等. 贵金属[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994.
- [13] 周祖康, 等. 胶体化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1987.
- [14] 李鸿年, 等. 实用电镀工艺[M]. 北京: 国防工业出版社, 1990.
- [15] 沈慕昭. 电化学基本原理及其应用[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1987.
- [16] 周祖康, 等. 胶体化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1987.
- [17] 李鸿年, 等. 实用电镀工艺[M]. 北京: 国防工业出版社, 1990.
- [18] 沈慕昭. 电化学基本原理及其应用[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 1987.
- [19] Srikanth Raghunathan, *et al.* Synthesis and evaluation of advanced nanocrystalline tungsten-based materials [J]. P/M Science & Technology Briefs, 1999, 1(1): 9.
- [20] 黄伯云, 等. 纳米钨合金材料的研究与应用[J]. 中国钨业, 2001, 16(5~6): 38.
- [21] 凤仪, 等. 纤维强化金属基复合材料及应用[J]. 机械工程材料, 1995, 19(1): 9.
- [22] Zhang J, *et al.* Cyclic hardening of tungsten monofilament-reinforced nanocrystalline copper matrix composites[J]. Acta mater, 1999, 4(14): 3 811.
- [23] 唐安清, 等. 钨铜材料和紫铜及铬青铜的热等静压扩散连接[J]. 粉末冶金技术, 1993, 11(4): 254.
- [24] Belk J A, *et al.* Deformation behaviour of tungsten-copper composites [J]. Powder Metallurgy, 1993, 36(4): 293.

(上接第 35 页)

末冶金技术, 2004, 22(2): 83.