

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B22F 9/00

C22C 1/04 C22C 9/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03118328. X

[43] 公开日 2004 年 10 月 27 日

[11] 公开号 CN 1539579A

[22] 申请日 2003.4.22 [21] 申请号 03118328. X

[71] 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路 1 号

[72] 发明人 李云平 曲选辉 雷长明 郑洲顺

[74] 专利代理机构 中南大学专利中心

代理人 龚灿凡

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 高弥散钨铜复合粉末的制备方法

[57] 摘要

高弥散钨铜复合粉末的制备方法。本发明主要包括钨铜复合氧化物前驱物的制备、高能球磨氧化物粉末的共还原、钨铜复合粉末的烧结等步骤。本发明制备的超细弥散钨铜复合粉末中每一个颗粒是由铜相和钨相组成，其中钨相以包覆铜相的形式存在，可以达到接近全致密的具有高导热导电性能的钨铜复合制品。对氧化物粉末进行短时高能球磨，快速细化氧化物粉末粒度，经烧结具有均匀的钨相和铜相分布，并且在烧结中可以减少铜相的挥发与损失。制品的最终烧结密度不小于理论密度的 99%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 高弥散钨铜复合粉末的制备方法，其特征在于：本发明主要包括钨铜复合氧化物前驱物的制备、高能球磨氧化物粉末的共还原、钨铜复合粉末的烧结等步骤，具体工艺流程如下：

a>钨铜复合氧化物前驱物的制备

将钨粉和铜粉按照 W-2-30Cu wt% 在混料机中混合均匀，在马费炉中于空气气氛中在 650℃-700℃ 氧化，得到由 CuWO_4 和 WO_3 组成的混合物，氧化后的混合粉末在高能球磨机中球磨 0-12h；

b>高能球磨氧化物粉末的共还原

球磨后粉末在 H_2 气氛还原，还原温度为 650℃-750℃；

c> 钨铜复合粉末的烧结

还原后粉末经压制得 50%-55% 相对密度的压坯，在 1150℃-1600℃ 烧结。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所用钨粉为还原钨粉或其它较为纯净的钨粉末，所用铜粉为电解铜或还原铜粉。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：采用酒精作为球磨介质。

高弥散钨铜复合粉末的制备方法

[技术领域] 本发明涉及一种制备接近理论密度的高导热，低膨胀的钨铜复合材料的方法，该复合材料主要应用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。

[背景技术] 钨铜复合材料在生产电触头和如热沉、散热装置等热控元件中得到了广泛的应用。高密度钨铜复合材料能够使最终产品除了具有一定的机械性能外，更加重要的是能够增加产品的热导率以适应作为热沉材料。制备近全致密的钨铜复合材料的主要方法包括：熔渗法、热压法、爆炸成形法以及其它技术如液相烧结法和机械合金化法。

熔渗法是制备钨铜复合材料的传统方法，由于熔渗需要坯体内连通的孔隙，所以一般最终材料内部有 1%—3% 的残余孔隙率，最终影响产品的各项性能。钨铜复合材料的液相烧结法一般需要添加烧结活化剂，以增强钨铜之间的互溶度，这种烧结法可以使材料最终烧结密度达到近全致密，但是加入的 Fe、Ni、Co 等对最终材料的热导率有非常不利的影响；机械合金化法也具有工艺长，杂质含量高缺点，对生产高导热钨铜复合材料有一定的局限性。其它方法如热压法、爆炸成形法对设备要求较高，产品成本昂贵，一般仅限于科研方面的研究。另外普通方法制备钨铜复合材料也存在钨铜两相分布不均匀而导致材料力学性能下降等缺点。钨铜复合材料的烧结一般要求在高于铜熔点（1084℃）下进行，升高温度有利于烧结致密化过程，但是在温度很高的情况下（大于 1300℃ 时）会导致铜相的挥发，难以控制材料的成分。也有通过在钨颗粒上涂复一层铜达到增加钨铜烧结相的均匀性，但这些包覆铜在烧结的过程中是很容易挥发或散失，所以在烧结的过程中尽量减少铜相的损失对最终制品的性能是非常有利的。

[发明内容] 本发明目的是制备一种具有极高烧结性能的超细弥散钨铜复合粉末，该粉末体中每一个颗粒是由铜相和钨相组成，其中钨相以包覆铜相的形式存在。

本发明主要包括钨铜复合氧化物前驱物的制备、高能球磨氧化物粉末的共还原、钨铜复合粉末的烧结等步骤，具体工艺流程如下：

1. 钨铜复合氧化物前驱物的制备

采用还原钨粉或其它较为纯净的钨粉末，电解铜或还原铜粉为原料，其中铜含量的变化为 2wt%—30wt%，原料理论上为任何粒度形状的钨粉和铜粉，只要粉末的纯度不影响最终产品的导热导电性能即可。将钨粉和铜粉按照 W-2—30Cu wt% 的比例在混料机中混合均匀，在马费炉中于空气气氛中在 650℃—700℃氧化，得到由 CuWO_4 和 WO_3 组成的混合物。氧化后的混合粉末在高速球磨机中球磨 0—12h，球磨介质采用空气或酒精，不同球磨介质对氧化物粉末粒度和比表面的影响见表 1，表 2。当酒精作为球磨剂比干磨效果更加明显。

表 1 不同球磨剂球磨后氧化物粉末粒度变化 (W-20Cu (wt%))

球磨时间 (h)	酒精	空气
0	3.99	3.99
4	1.28	1.71
8	0.93	1.65
12	0.33	1.8

表 2 不同球磨剂球磨后氧化物粉末比表面变化 (W-20Cu (wt%))

球磨时间 (h)	酒精	空气
0	0.33	0.33
4	5.32	0.71
8	10.45	0.8
12	18.98	0.9

2. 高能球磨氧化物粉末的共还原

粉末在 H_2 气氛还原，还原温度为 650℃—750℃，经还原后的粉末呈现不规则形状，并且是以钨相包覆铜相的形式存在。复合粉末粒度、氧含量随氧化物粉末球磨时间的变化如表 3 所示。

表 3 复合粉末粒度、氧含量随氧化物粉末球磨时间的变化 (酒精球磨 10h，还原温度 700℃)
(W-20Cu (wt%))

球磨时间 (h)	复合粉末粒度 (μm)	比表面 m^2/g	复合粉末氧含量 ppm
0	1.51	0.65	450
4	0.82	2.35	300
8	0.50	8.56	250
12	0.47	12.35	200

3. 钨铜复合粉末的烧结

还原后粉末经压制得 50%–55%相对密度的压坯，在 1150℃–1600℃烧结。本发明在固相烧结阶段降低升温速度可以得到高的烧结密度而且几乎能完全消除铜的溢出。具体的最终烧结温度随复合粉末中铜含量的变化而变化。如表 4 所示为其烧结温度和最终烧结密度。

表4 不同铜含量的复合粉末最佳烧结温度及最终密度(氧化物酒精湿磨10h, 烧结时间1h)

铜含量wt%	烧结温度℃	最终烧结相对密度%
20-25	1150-1200	>99.4
15-20	1200-1250	>99.1
10-15	1250-1300	>98.6
5-10	1300-1350	>98.4
2-5	1350-1600	>98.1

本发明制备的超细弥散钨铜复合粉末中每一个颗粒是由铜相和钨相组成，其中钨相以包覆铜相的形式存在，这种钨包覆铜颗粒的粉末体在压制烧结后具有均匀的钨相和铜相分布，在烧结中可以减少铜相的挥发与损失，可以达到接近全致密的具有高导热导电性能的钨铜复合制品。本发明是在减少最终产品中各种杂质的含量的同时提高粉末烧结密度以获取产品的最终性能。对氧化物粉末进行短时高能球磨，快速细化氧化物粉末粒度，制备出高分散的超细钨铜包覆粉末，经烧结具有均匀的钨相和铜相分布，并且在烧结中可以减少铜相的挥发与损失。制品的最终烧结密度不小于理论密度的 99%。该粉末压坯经烧结后可以达到接近全致密的具有高导热导电性能的钨铜制品。本发明的另一优点在于所生成的钨包铜粉末可以在随后的高温液相烧结过程中避免铜的挥发与泄漏而导致的成分组织控制不准，避免最终产品性能的降低。

[具体实施方式]

实施例1: 成分W–5wt%Cu, 氧化温度650℃, 球磨时间0, 4, 8, 12h(酒精), 还原温度700℃, 烧结温度1350℃, 时间均为60min, 烧结样品各性能见表5:

表5 钨铜复合材料性能

球磨时间	0	4	8	12
烧结密度 g/cm^3 —相对理论密度 TD %	17.34-95.0	17.43-95.5	17.52-96	17.55— 96.2
电导率(% IACS)	30	31.5	32	32
热导率(W/m.K)	155.6	165.3	171.2	171.2
热膨胀系数CTE at 50° C (ppm/° C)	5.1	5.1	5.1	5.1
杨氏模量(GPa)	285.3	298.4	309.3	312.5
剪切模量(GPa)	112.3	118.5	121.2	122.5
硬度(RC)	33.8	34.6	34.6	34.6
横向断裂强度(Mpa)	980	1000	1100	1150

实施例2: 成分为W-5wt%Cu, W-20wt%Cu氧化温度400°C, 球磨时间8h (酒精), 烧结温度1350°C, 升温速度15°C/min烧结样品各性能见表6。

表6 钨铜复合材料性能

	W-5wt%Cu	W-20wt%Cu
烧结密度 g/cm^3 —相对理论密度TD %	16.35-89.6	14.47-92.3
电导率(% IACS)	25	38
热导率(W/m.K)	125.2	175.3
热膨胀系数CTE 50° C (ppm/° C)	5.3	7.2
杨氏模量(GPa)	256.3	185.6
剪切模量(GPa)	85.6	68.3
硬度(RC)	30.2	19.5
横向断裂强度(Mpa)	650	1325

实施例3: 成分W-10wt%Cu, 氧化温度650°C, 球磨时间0, 4, 8, 12h (酒精为介质), 还原温度700°C, 烧结温度1300°C, 烧结样品各性能见表7:

表7 钨铜复合材料性能

球磨时间	0	4	8	12
烧结密度g/cm ³ —相对理论密度TD %	16.58-95.8	16.95-98	17.1-98.8-	17.2-99.2
电导率(% IACS)	33	38	41	45
热导率(W/m.K)	170.5	188.1	198.5	202.3
热膨胀系数CTE at 50° C (ppm/° C)	5.9	5.8	5.8	5.8
杨氏模量(GPa)	287.6	291.8	305.4	315.1
剪切模量(GPa)	109.5	113.4	123.5	131.7
硬度 (RC)	33.6	34.5	34.5	34.5
横向断裂强度 (MPa)	1200	1250	1300	1300

实施例4: W-20wt%Cu, 氧化温度650°C, 球磨时间0, 4, 8, 12h (酒精为介质), 还原温度700°C, 烧结温度1250°C, 烧结样品各性能见表8:

表8 钨铜复合材料性能

球磨时间	0	2	4	8	10
烧结密度g/cm ³ —相对理论密度TD %	15.54-92.5	14.99-95.6	16.58-98.7	16.71-99.5	16.75-99.7
电导率(% IACS)	44	46	48	50	51
热导率(W/m.K)	190.5	210.4	215.8	220.3	220.5
热膨胀系数CTE at 50° C (ppm/° C)	7.1	7.0	7.0	7.0	7.0
杨氏模量(GPa)	195.4	210.9	220.8	225.3	230.6
剪切模量(GPa)	75.8	81.7	90.5	90.9	91.0
硬度 (RC)	19.0	21.0	22.5	22.5	22.6
横向断裂强度 (MPa)	1400	1460	1500	1520	1550

实施例5: W-20wt%Cu, 氧化温度650°C, 球磨时间0, 4, 8, 12h (酒精为介质), 还原温度800°C, 烧结温度1250°C, 烧结样品各性能见表9:

表9 钨铜复合材料性能

球磨时间	0	4	8	12
烧结密度 g/cm^3 —相对理论密度TD %	15.88-94.5	16.43-97.8	16.56-98.6	16.65-99.1
电导率(% IACS)	45	45	46	49
热导率(W/m. K)	201.5	210.4	212.6	218.5
热膨胀系数CTE at 50° C (ppm/° C)	7.1	7.1	7.1	7.1
杨氏模量(GPa)	205.6	215.3	220.0	223.4
剪切模量(GPa)	79.5	86.4	90.2	90.6
硬度(RC)	20.2	22.3	22.6	22.6
横向断裂强度(MPa)	1460	1480	1500	1530

实施例6: W-20wt%Cu, 氧化温度650°C, 球磨时间0, 4, 8, 12h (干磨), 还原温度800°C, 烧结温度1250°C, 烧结样品各性能见表10:

表10 钨铜复合材料性能

球磨时间	0	4	8	12
烧结密度 g/cm^3 —相对理论密度TD %	15.88-94.5	16.33-97.2	16.51-98.3	16.60-98.8
电导率(% IACS)	45	45	45	48
热导率(W/m. K)	201.5	208.3	210.5	215.3
热膨胀系数CTE at 50° C (ppm/° C)	7.1	7.1	7.1	7.1
杨氏模量(GPa)	205.6	210.5	218.7	220.5
剪切模量(GPa)	79.5	84.4	88.8	90.0
硬度(RC)	20.2	21.8	22.2	22.4
横向断裂强度(MPa)	1460	1465	1486	1510