

## 溶胶-喷雾干燥 W-Cu 前驱体粉末煅烧过程中的相变

刘涛, 范景莲, 成会朝, 田家敏

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要:** 采用溶胶-喷雾干燥法制备不同铜含量的W-Cu前驱体粉末, 前驱体粉末分别在400、600和800 °C各煅烧90 min, 运用XRD和SEM等手段对煅烧前后复合粉末的相组成和显微形貌进行分析, 研究前驱体粉末在煅烧过程中的相变行为。结果表明: 前驱体粉末在煅烧过程中发生一系列的分解和化合反应, 随着煅烧温度的升高, 粉末的相组成、颗粒形貌和尺寸发生明显变化, 对W-30%Cu(质量分数)合金, 在400 °C煅烧后, 复合粉末由WO<sub>3</sub>、CuO和CuWO<sub>4</sub>组成, 粉末颗粒大多呈立方结构, 大小为200~400 nm; 在600 °C煅烧后, 复合粉末由CuO和CuWO<sub>4</sub>组成, 粉末颗粒大多呈短棒状结构, 大小为400~500 nm; 在800 °C煅烧后, 复合粉末由CuO、CuWO<sub>4</sub>和Cu<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>组成, 粉末颗粒大小为3~4 μm; 前驱体粉末中铜含量对煅烧后复合粉末的相组成也存在较大影响, 铜含量越多, 越容易生成复合氧化物。

**关键词:** W-Cu; CuWO<sub>4</sub>; Cu<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>; 高温煅烧; 相变; 溶胶-喷雾干燥

**中图分类号:** TG 383

**文献标识码:** A

## Phase transformation of sol-spray dried W-Cu precursor powder during calcining

LIU Tao, FAN Jing-lian, CHENG Hui-chao, TIAN Jia-min

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** W-Cu precursor powders with different copper contents were fabricated by sol-spray drying. Precursor powders were calcined at 400, 600 and 800 °C for 90 min, respectively. Phases and microstructure of pre-calcined and post-calcined powders were investigated by XRD and SEM in order to study the phase transformation of precursor powders. The results show that precursor powders undertake a series of decomposing and compounding reactions during calcining. With the increasing of calcining temperature, the phases, morphology as well as particle size of the powder change obviously. For W-30%Cu (mass fraction) composite powder, the composite powder is composed of WO<sub>3</sub>, CuO and CuWO<sub>4</sub> after calcining at 400 °C and the particles exhibit cubic shape with sizes of 200–400 nm. The powder after calcining at 600 °C consists of CuO and CuWO<sub>4</sub> and the particles are mostly of rod-like shape of 400–500 nm in size. The powder after calcining at 800 °C is composed of CuO, CuWO<sub>4</sub> and Cu<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> phases and the particles are 3–4 μm in size. The copper content in the precursor powder greatly influence the phase composition of the calcined powders. The increase of copper content facilitates the formation of composite oxide.

**Key words:** W-Cu; CuWO<sub>4</sub>; Cu<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>; high temperature calcine; phase transformation; sol-spray drying

钨铜合金具有高的硬度、良好的导电、导热性能等特点, 广泛应用于电触头、电极、大规模集成电路和大功率微波器件中的基片、嵌块、连接件和散热元

件等民用器件, 在军事上则被用来制备各种导弹的喉衬、燃气舵、鼻锥等耐高温部件<sup>[1-3]</sup>。

传统钨铜合金的制备方法是直接烧结法和熔渗

法两种。直接烧结法是将钨粉和铜粉按所需比例混合、压型, 在还原性气氛或真空中高于铜熔点的温度下进行液相烧结, 再复压提高致密度, 此法通常仅用于高铜含量的合金<sup>[4]</sup>。熔渗法是将钨粉或混入少量铜粉的钨粉, 压型、烧结成钨骨架, 再将熔融的铜渗入钨骨架中的毛细孔隙中, 此法可用于所有组分的钨铜合金, 产品致密度好; 熔渗法也存在一定的缺点和局限: 不能用来制造铜含量低和形状复杂的钨铜元件; 熔渗烧结时, 液相铜仅靠钨骨架孔隙的毛细管作用渗入, 铜凝固相粗大且分布不均匀, 而且高温烧结又会使钨颗粒聚集长大, 形成粗大的不均匀组织<sup>[5]</sup>。为了提高 W-Cu 复合粉末的烧结活性, 改善组织的均匀性, 研究者采用机械合金化的方法来制备 W-Cu 复合粉末<sup>[6-7]</sup>, 机械合金化的复合粉末能降低合金的烧结温度<sup>[8-9]</sup>, 但是复合粉末在机械合金化过程中容易受球磨介质的污染, 影响合金性能。通过机械-热化学合成法、均相沉淀法可制备出具有很好烧结性能的纳米 W-Cu 复合粉末<sup>[10-14]</sup>。而溶胶-喷雾干燥-氢气热还原技术是一种较先进的机械-热化学合成工艺, 采用该工艺制备的 W-Cu 复合粉末颗粒细小, W 和 Cu 分布均匀, 具有良好的烧结特性, 能在低温下一步烧结致密化<sup>[15]</sup>。但目前对该技术制备 W-Cu 复合粉末的机理研究较少, 特别是复合粉末制备过程中的相变行为。本文作者主要从溶胶-喷雾干燥的 W-Cu 前驱体粉末在煅烧过程中的粉末性质变化来探讨煅烧过程中的相变行为。

## 1 实验

以偏钨酸铵 $((\text{NH}_4)_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , 简称为 AMT) 和硝酸铜 $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  为原料, 按 W-Cu 金属复合粉末中铜含量为 10%~50% 的比例称取偏钨酸铵和硝酸铜配置成近胶体溶液, 将溶胶体喷雾干燥得到含有钨、铜元素的复合前驱体粉末(喷雾干燥温度 250 °C, 雾化喷头转数 25 000 r/min, 进料流量 30 mL/min), 将前驱体复合粉末在 400、600 和 800 °C 各煅烧 90 min, 得到 W-Cu 氧化物复合粉末。

采用 3014-Z2 型 X 射线衍射分析仪对煅烧前后钨铜复合粉末进行物相分析; 采用 JOEL-5600LV 型扫描电子显微镜观察煅烧前后钨铜复合粉末形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 喷雾干燥

图 1 所示为喷雾干燥后得到的前驱体粉末的扫描

电镜像。可以看出, 喷雾干燥后的粉末是空心球壳状, 空心球壳状前驱体粉末的颗粒为 20~30  $\mu\text{m}$ , 这些球壳状的颗粒是由大量细小的金属盐颗粒团聚而成。金属盐颗粒在喷雾干燥中之所以会形成空心球壳, 是因为在离心喷雾干燥过程中, 溶液经高速旋转被雾化成雾(实际是细小的液滴), 这些小液滴表面部分被快速干燥, 表面的金属盐析出形成壳层, 液滴内部的溶液被继续蒸发干燥, 析出的金属盐吸附在壳层内表面而使得壳层不断增厚, 在内部溶液蒸发过程中, 在壳层内部产生较大的气压使得壳层破裂而形成球壳碎片。由于在喷雾干燥前的溶液配置中钨元素和铜元素的混合是原子水平的混合, 钨铜两元素混合均匀, 喷雾干燥中溶液雾化后仍是以溶液小液滴的形式被快速干燥成前驱体粉末, 因此喷雾干燥后的前驱体粉末中钨元素和铜元素的混合也十分均匀。经 XRD 分析后发现, 该前驱体粉末呈现无定形非晶状态(图 2), 说明制备所得的前驱体粉末中钨盐和铜盐在喷雾干燥时并未完全晶化。

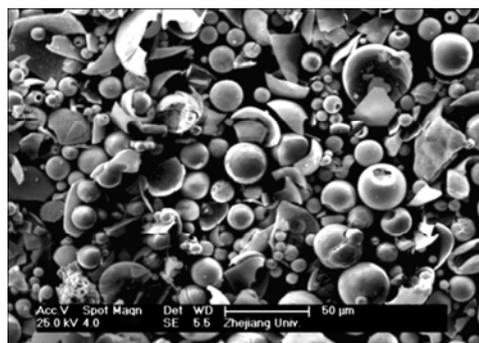


图 1 喷雾干燥后得到的前驱体粉末的 SEM 像

Fig.1 SEM micrograph of precursor powder after sol-spray drying

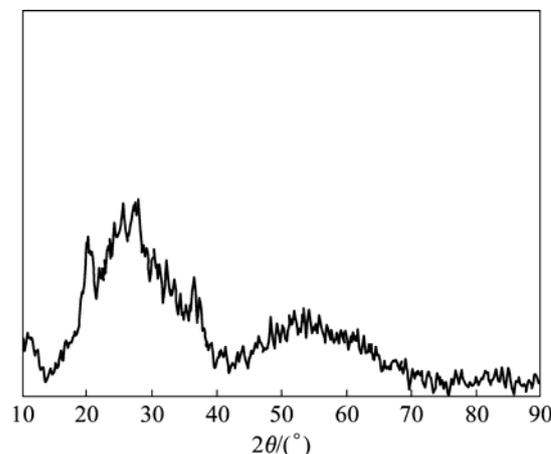


图 2 喷雾干燥后的前驱体粉末 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of precursor powder after sol-spray drying

## 2.2 煅烧处理

### 2.2.1 煅烧温度对氧化物复合粉末相变的影响

在前驱体粉末煅烧过程中, 煅烧温度对煅烧后前驱体粉末的相组成和颗粒大小有较大的影响。图3所示为400 °C煅烧90 min后复合粉末的SEM像。可以看出, 经过400 °C煅烧处理后, 球壳状的前驱体粉末完全破碎成许多小颗粒, 其中大多数颗粒为立方结构, 颗粒大小大约为200~400 nm, 这是由于喷雾干燥得到的前驱体粉末中存在大量未被分解的硝酸盐和其他金属盐, 这些金属盐的混合体在煅烧过程中逐步分解成金属氧化物复合粉末, 随着金属盐的分解, 球壳状碎片也随之破碎成细小的氧化物颗粒。从图中还可以看出有少量不规则的细小颗粒吸附在立方颗粒表面。结合XRD谱(图4)可以发现, 立方颗粒主要是WO<sub>3</sub>立方晶体, 而立方颗粒上不规则的细小颗粒为CuO相, 同时在氧化物粉末中还存在CuWO<sub>4</sub>相, 这说明喷雾干燥的前驱体粉末在400 °C煅烧过程中, 前驱体粉末首先分解成WO<sub>3</sub>和CuO, 分解成的WO<sub>3</sub>和CuO在随后

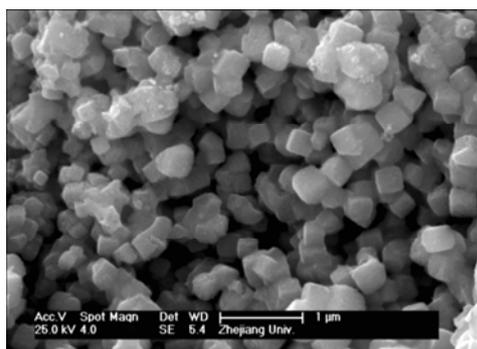


图3 400 °C煅烧后氧化物复合粉末的SEM像

Fig.3 SEM micrograph of oxide powder after calcining at 400 °C

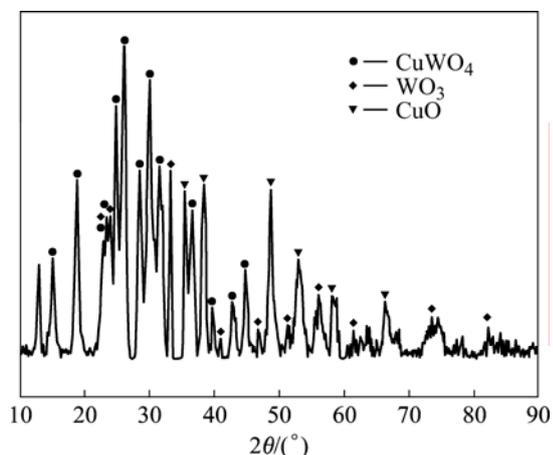


图4 400 °C煅烧后氧化物复合粉末的XRD谱

Fig.4 XRD pattern of oxide powder after calcining at 400 °C

的保温过程中按1:1的摩尔比少量化合生成CuWO<sub>4</sub>。

图5所示为600 °C煅烧90 min后W-30%Cu氧化物粉末的形貌。经600 °C煅烧后, 氧化物复合粉末中的立方晶体消失, 取而代之的是短棒状晶体, 结合XRD谱结果(图6), 这些棒状晶体主要是CuWO<sub>4</sub>相, 这是因为随着煅烧温度的升高, WO<sub>3</sub>和CuO更容易化合生成CuWO<sub>4</sub>, CuWO<sub>4</sub>比例增大, 由于CuWO<sub>4</sub>中W与Cu的质量比约为74:26, 而溶液配置时的W与Cu的质量比约为70:30, 两者比例接近, 因此煅烧后的前驱体复合粉末几乎完全生成了CuWO<sub>4</sub>, 另外还存在少量的CuO, 短棒状晶体的出现为还原后制备棒状W-Cu复合粉末提供了前驱体粉末的准备。

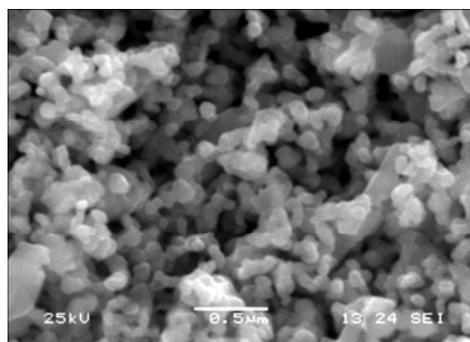


图5 600 °C煅烧的氧化物复合粉末SEM像

Fig.5 SEM micrograph of oxide powder after calcining at 600 °C

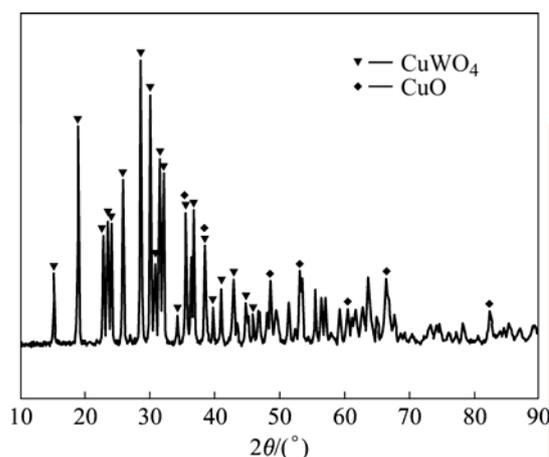


图6 600 °C煅烧的氧化物复合粉末XRD谱

Fig.6 XRD pattern of oxide powder after calcining at 600 °C

图7所示为800 °C煅烧90 min后W-30%Cu前驱体粉末的形貌。煅烧温度进一步升高(800 °C), 氧化物复合粉末中又出现了少量的立方晶体, 从XRD谱(图8)上可以看出这些新出现的立方晶体主要是Cu<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>立方晶体, 这是由于煅烧温度升高, 前驱体粉末中部

分  $\text{CuWO}_4$  与粉末中的  $\text{CuO}$  化合生成  $\text{Cu}_3\text{WO}_6$ , 此时由于煅烧温度过高, 煅烧后氧化物粉末颗粒长大严重, 颗粒大小由  $200\text{ nm}$  变成了  $3\sim 4\ \mu\text{m}$ , 这对以后制备超细 W-Cu 复合粉末十分不利。

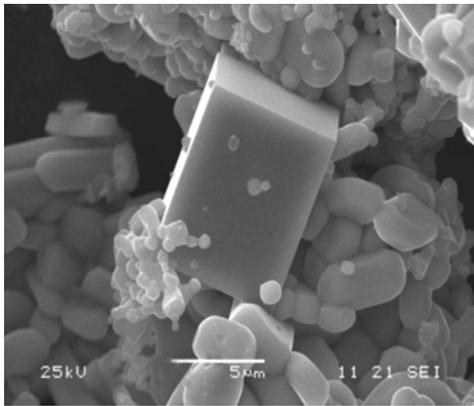


图7 800 °C煅烧后氧化物复合粉末的 SEM 像

Fig.7 SEM micrograph of oxide powder after calcining at 800 °C

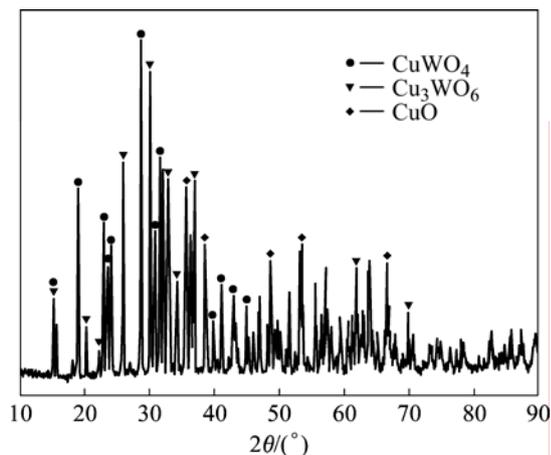


图8 800 °C煅烧后氧化物复合粉末的 XRD 谱

Fig.8 XRD pattern of oxide powder after calcining at 800 °C

### 2.2.2 复合粉末中铜含量对煅烧后氧化物复合粉末相变的影响

喷雾干燥前驱体复合粉末中铜含量不同对煅烧时复合粉末的相变也存在较大影响。研究了煅烧温度为  $600\text{ °C}$  时  $\text{Cu}$  含量为  $10\%\sim 50\%$  的 W-Cu 氧化物复合粉末的相组成, 如表 1 所列。从表中可以看出, 当  $\text{Cu}$  含量较低时 ( $10\%$  和  $20\%$ ), 煅烧后粉末中出现了  $\text{WO}_3$  相和  $\text{CuWO}_4$  相, 不存在  $\text{CuO}$  相; 当  $\text{Cu}$  含量大于  $30\%$  时, 煅烧后粉末中出现了  $\text{CuO}$  相,  $\text{WO}_3$  含量减少甚至消失。这是因为在  $\text{CuWO}_4$  相中,  $\text{W}$  与  $\text{Cu}$  的质量比为  $2.875:1$ , 也就是说, 当氧化物粉末中  $\text{Cu}$  元素的含量占  $\text{W}$ 、 $\text{Cu}$  两元素总含量的  $25.8\%$  以上时, 煅烧时氧

化物粉末中的  $\text{CuO}$  便不能完全与  $\text{WO}_3$  化合形成  $\text{CuWO}_4$ , 煅烧产物出现  $\text{CuO}$  相; 而当氧化物粉末中  $\text{Cu}$  元素的含量占  $\text{W}$ 、 $\text{Cu}$  两元素总含量的  $25.8\%$  以下时,  $\text{CuO}$  完全与  $\text{WO}_3$  化合生成  $\text{CuWO}_4$ , 因此当铜含量为  $10\%$  和  $20\%$  时, 煅烧后的氧化物复合粉末没有  $\text{CuO}$ 。

表 1 600 °C煅烧后, 不同  $\text{Cu}$  含量的 W-Cu 氧化物复合粉末相组成

Table 1 Phases component of W-Cu oxide powder with different  $\text{Cu}$  contents after calcining at  $600\text{ °C}$

$w(\text{Cu})/\%$	Phase component
10	$\text{WO}_3$ , $\text{CuWO}_4$
20	$\text{WO}_3$ , $\text{CuWO}_4$
30	$\text{CuO}$ , $\text{CuWO}_4$
40	$\text{CuO}$ , $\text{CuWO}_4$
50	$\text{CuO}$ , $\text{CuWO}_4$

## 3 结论

1) 采用溶胶-喷雾干燥法制备出的 W-Cu 前驱体复合粉末呈球壳状, 粉末颗粒大小为  $20\sim 30\ \mu\text{m}$ , 该复合粉末是由非晶复合盐组成。

2) 喷雾干燥的前驱体粉未经煅烧后, 球壳状的粉末颗粒首先分解成单一氧化物颗粒 ( $\text{WO}_3$  和  $\text{CuO}$ ), 随着煅烧温度的升高, 单一氧化物颗粒进一步化合生成复合氧化物颗粒 ( $\text{CuWO}_4$  和  $\text{Cu}_3\text{WO}_6$ ), 而且颗粒尺寸在煅烧过程中随煅烧温度的增加而长大。

3) 喷雾干燥的前驱体粉末中铜含量对煅烧后复合粉末的相组成也有很大影响, 铜含量增加煅烧后复合粉末中  $\text{WO}_3$  相减少, 复合氧化物相增加。

## REFERENCES

- [1] GERMAN R M, HENS K E, JOHNSON J L. Powder metallurgy processing of thermal management materials for micro-electronic applications[J]. Inter J of Powder Metallurgy, 1994, 130(2): 205-215.
- [2] 雷纯鹏, 程继贵, 夏永红. 新型钨铜复合材料的制备和性能研究的新进展[J]. 金属功能材料, 2003, 10(4): 24-27.  
LEI Chun-peng, CHENG Ji-gui, XIA Yong-hong. The latest developments in preparation and property study of W-Cu composites[J]. Metallic Functional Materials, 2003, 10(4): 24-27.
- [3] 刘彬彬, 鲁岩娜, 谢建新. 热压烧结制备近全致密 W-Cu 梯度

- 热沉材料[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(9): 1410-1416.
- LIU Bin-bin, LU Yan-na, XIE Jian-xin, Fabrication of tungsten/copper functionally gradient materials with nearly full density by hot press[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(9): 1410-1416.
- [4] 刘祖岩, 于洋, 王尔德. 钨铜粉末材料烧结-挤压致密化研究[J]. 稀有金属, 2006, 30: 72-75.
- LIU Zu-yan, YU Yang, WANG Er-de, Research on densification of tungsten-copper powders by sintering and hot hydrostatic extrusion[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2006, 30: 72-75.
- [5] 陶应启, 王祖平, 方宁象, 吴仲春. 钨铜复合材料的制造工艺[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(1): 49-51.
- TAO Ying-qi, WANG Zu-ping, FANG Ning-xiang, WU Zhong-chun. Manufacture methods of tungsten-copper composites[J]. Powder Metallurgy Technology, 2002, 20(1): 49-51.
- [6] RYU S S, KIM Y D, MOON I H. Dilatometric analysis on the sintering behavior of nanocrystalline W-Cu prepared by mechanical alloying[J]. J Alloys Compd, 2002, 335: 233-240.
- [7] SYED N A. Synthesis and characterization of W-Cu nanocomposites developed by mechanical alloying[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 433: 161-168.
- [8] KIM J C, MOON I H. Sintering of nanostructured W-Cu alloys prepared by mechanical alloying[J]. Nanostructured Materials, 1998, 10(2): 283-290.
- [9] 范景莲, 刘军, 严德剑, 黄伯云. 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): 83-85.
- FAN Jing-lian, LIU Jun, YAN De-jian, HUANG Bai-yun. Study of process of fine-grained W-Cu composites[J]. Powder Metallurgy Technology, 2004, 22(2): 83-85.
- [10] KIM T H, YU J H, LEE J S. The mechanism of hydrogen reduction synthesis of nanocomposite W-Cu powders[J]. Nanostructured Materials, 1997, 9: 213-216.
- [11] KIM D G, OH S T, JOEN H, LEE C H, KIM Y D. Hydrogen-reduction behavior and microstructural characteristics of  $WO_3$ -CuO powder mixtures with various milling time[J]. J Alloys Compd, 2003, 354: 239-242.
- [12] HONG S H, KIM B K, MUNIR Z A. Synthesis and consolidation of nanostructured W-(10%-40%)Cu powders[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 405: 325-332.
- [13] HONG S H, KIM B K. Fabrication of W-20%Cu composite nanopowder and sintered alloy with high thermal conductivity[J]. Mater Lett, 2003, 57(18): 2761-2767.
- [14] 程继贵, 雷纯鹏, 蒋阳, 吴玉程, 夏永红. 纳米W-Cu粉末的均相沉淀法制备及其烧结性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 89-93.
- CHENG Ji-gui, LEI Chun-peng, JIANG Yang, WU Yu-cheng, XIA Yong-hong. Preparation of W-Cu nanopowder by homogeneous precipitation process and its sintering behavior[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 89-93.
- [15] 范景莲, 刘涛, 成会朝, 田家敏. W-20%Cu超细复合粉末的制备与烧结[C]// 第五届中国(国际)纳米科技西安研讨会论文集. 西安, 2006: 723-726.
- FAN Jing-lian, LIU Tao, CHENG Hui-chao, TIAN Jia-min. Preparation of W-20%Cu ultra-fine composite powder and its sintering behavior[C]// Proceedings of 5<sup>th</sup> National(International) Nanoscience & Technology. Xi'an, 2006: 723-726.

(编辑 陈爱华)