



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115178740 A

(43) 申请公布日 2022.10.14

(21) 申请号 202211007546.0

B22F 9/24 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.22

G22C 27/04 (2006.01)

(71) 申请人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市包河区屯溪路
193号

(72) 发明人 陈鹏起 台运霄 杨建 许荡
魏邦争 程继贵

(74) 专利代理机构 北京尚钺知识产权代理事务
所(普通合伙) 11723

专利代理师 王海荣

(51) Int. Cl.

B22F 7/02 (2006.01)

B22F 1/17 (2022.01)

B22F 3/03 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

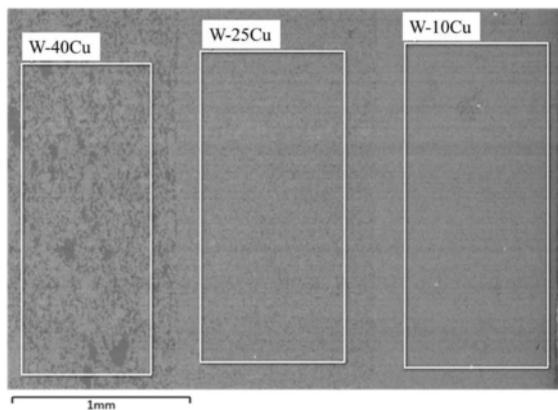
权利要求书1页 说明书10页 附图8页

(54) 发明名称

一种钨铜功能梯度材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及金属基复合材料制备技术领域,提供一种钨铜功能梯度材料及其制备方法,本发明的方法包括:以 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ 为Cu源,EDTA·2Na为络合剂,2,2联吡啶为稳定剂,甲醛溶液为还原剂,氢氧化钠溶液为pH值调节剂,将Cu离子还原在W粉末的表面,分别得到含Cu量不同的第一钨铜复合粉体、第二钨铜复合粉体和第三钨铜复合粉体;按质量比1:1:1对第一钨铜复合粉体、第二钨铜复合粉体和第三钨铜复合粉体进行逐层预压得到三层预压压坯,对三层预压压坯复压得到复合生坯;以通电的碳纳米管薄膜作为发热体,在真空环境中对复合生坯进行烧结处理,得到钨铜功能梯度材料。本发明示例性实施例制备的钨铜功能梯度材料,具有良好的致密度和热力学性能,可作为热沉材料应用。



1. 一种钨铜功能梯度材料,其特征在于,所述材料由三层钨铜梯度层构成,其中,三层钨铜梯度层中的含Cu量逐层依次增加,第一钨铜复合粉体的含Cu量为10%,第二钨铜复合粉体的含Cu量不低于20%,第三钨铜复合粉体的含Cu量不低于30%;所述材料的致密度不低于97.2%,常温热导率不低于 $201.2\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$,20-400℃下的平均热膨胀系数不大于 $10.14\times 10^{-6}\text{k}^{-1}$ 。

2. 一种钨铜功能梯度材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括下述步骤:

步骤一、钨铜复合粉体制备

以 $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为Cu源,EDTA·2Na为络合剂,2,2联吡啶为稳定剂,甲醛溶液为还原剂,氢氧化钠溶液为pH值调节剂,将Cu离子还原在W粉末的表面,分别得到含Cu量不同的第一钨铜复合粉体、第二钨铜复合粉体和第三钨铜复合粉体;

步骤二、复合生坯压制

按质量比1:1:1对第一钨铜复合粉体、第二钨铜复合粉体和第三钨铜复合粉体进行配料;

将第一钨铜复合粉体置于模具型腔中,在室温下进行第一预压处理,得到单层预压压坯;将第二钨铜复合粉体置于单层预压压坯上,在室温下进行第二预压处理,得到双层预压压坯;将第三钨铜复合粉体置于双层预压压坯上,在室温下进行第三预压处理,得到三层预压压坯;

在室温下以350-380Mpa的压力对三层预压压坯复压1min,得到复合生坯;

步骤三、烧结处理

在复合生坯的上方和下方设置碳纳米管薄膜,以通电的碳纳米管薄膜作为发热体,在真空环境中对复合生坯进行烧结处理,得到钨铜功能梯度材料。

3. 根据权利要求2所述的钨铜功能梯度材料的制备方法,其特征在于,步骤一中,钨铜复合粉体制备按以下配比进行配料: $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100重量份,EDTA·2Na 270重量份,2,2联吡啶0.2重量份,100mg/L的甲醛溶液240重量份,0.55mol/L的氢氧化钠溶液110重量份,粒径为3-6 μm 的W粉1-225重量份。

4. 根据权利要求2所述的钨铜功能梯度材料的制备方法,其特征在于,步骤一中,第一钨铜复合粉体、第二钨铜复合粉体以及第三钨铜复合粉体的含Cu量依次增加。

5. 根据权利要求2所述的钨铜功能梯度材料的制备方法,其特征在于,步骤一中,第一钨铜复合粉体的含Cu量为10%,第二钨铜复合粉体的含Cu量不低于20%,第三钨铜复合粉体的含Cu量不低于30%。

6. 根据权利要求2所述的钨铜功能梯度材料的制备方法,其特征在于,步骤二中,第一预压处理、第二预压处理以及第三预压处理的预压压力为30-45Mpa,预压时间为30s。

7. 根据权利要求2所述的钨铜功能梯度材料的制备方法,其特征在于,步骤三中,真空环境的真空度为 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 。

8. 根据权利要求2所述的钨铜功能梯度材料的制备方法,其特征在于,步骤三中,烧结处理包括:快速升温至1350-1500℃的烧结温度后保温,保温时长为1-10min,保温后快速冷却。

9. 根据权利要求2所述的钨铜功能梯度材料的制备方法,其特征在于,步骤三中,烧结处理的升温时间不大于2s,保温后冷却速率为 $100\text{℃}/\text{s}$ 。

一种钨铜功能梯度材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属基复合材料制备技术领域,尤其涉及一种钨铜功能梯度材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 偏滤器在国际热核试验反应堆和示范核聚变反应堆的设计中起到非常重要的作用,其主要功能是有效地屏蔽来自器壁的杂质,减少对中心等离子体的污染,排出来自中心等离子体的粒子流和热流以及核聚变反应过程中所产生的氦灰。聚变堆偏滤器的第一壁结构设计有三层,分别为面向等离子体材料、热沉材料和结构材料组成。钨因为其高熔点、高耐溅射性以及低氦/氖滞留、低热膨胀系数等特点被用作面向等离子体材料;铜因为其优良的热机械性能,尤其是其高的导热系数而被应用于面向等离子体材料之后的热沉材料。然而,在实际应用中,由于W、Cu的热膨胀系数和熔点差异较大,这两种不同材料直接连接时,在接触稳态高热负荷时,界面处会形成较大的热应力集中。热应力集中会导致界面开裂等形式的破坏,降低构件的使用寿命。为了减少两种材料连接与热负荷所产生的残余应力及热应力,研究者提出钨铜功能梯度材料作为二者的连接材料,以提供一个平滑的性能过渡平台,缓解服役过程中的热失配。

[0003] 层状钨铜功能梯度材料的烧结目前存在两个问题:1. 由于钨铜复合材料烧结温度与其铜含量相关,铜含量差别较大的两种钨铜复合材料,它们的烧结温度差别也很大,为了防止各层烧结收缩过程差异过大而导致样品发生变形甚至开裂,在组分设计时,相邻的梯度层的Cu含量必须相近,总的梯度差异也必须较小,材料的组织和性能无法满足应用端越来越高的要求。2. 采用常规的无压气氛烧结的烧结温度往往远高于Cu的熔点,熔融的Cu极易发生流失,同时烧结时间与冷却时间很长,不适合作为生产应用。公开号为CN113976885A的中国专利公开了一种钨铜功能梯度材料的制备方法,该专利中公开的熔渗-焊接和热等静压的处理时间较长,难以在短时间内得到样品。公开号为CN109702200A的中国专利公开了一种钨铜功能梯度材料的制备方法,该专利中公开的W骨架采用3D打印的方法制备,该方法工艺复杂,成本较高,不利于钨铜功能梯度材料的规模化生产。

[0004] 综上,如何采用一种高效、节能的钨铜梯度材料的制备方法制备高质量的钨铜梯度材料,克服现有技术中烧结时间长、Cu易挥发流失,工艺复杂、成本高昂等不足等缺点成了亟待解决的问题

发明内容

[0005] 有鉴于此,为了解决钨铜功能梯度材料烧结时间长,Cu容易流失,工艺复杂,成本高昂等问题,本发明提供了一种钨铜功能梯度材料及其制备方法,通过化学镀粉和快速烧结解决上述问题。

[0006] 一方面,本发明提供一种钨铜功能梯度材料,本发明的钨铜功能梯度材料由三层钨铜梯度层构成,其中,三层钨铜梯度层中的含Cu量逐层依次增加,第一钨铜复合粉体的含

Cu量为10%，第二钨铜复合粉体的含Cu量不低于20%，第三钨铜复合粉体的含Cu量不低于30%；所述材料的致密度不低于97.2%，常温热导率不低于 $201.2\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$ ，20-400℃下的平均热膨胀系数不大于 $10.14\times 10^{-6}\text{k}^{-1}$ 。

[0007] 另一方面，本发明提供一种钨铜功能梯度材料的制备方法，包括下述步骤：

[0008] 步骤一、钨铜复合粉体制备

[0009] 以 $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为Cu源，EDTA·2Na为络合剂，2,2联吡啶为稳定剂，甲醛溶液为还原剂，氢氧化钠溶液为pH值调节剂，将Cu离子还原在W粉末的表面，分别得到含Cu量不同的第一钨铜复合粉体、第二钨铜复合粉体和第三钨铜复合粉体；

[0010] 步骤二、复合生坯压制

[0011] 按质量比1:1:1对第一钨铜复合粉体、第二钨铜复合粉体和第三钨铜复合粉体进行配料；

[0012] 将第一钨铜复合粉体置于模具型腔中，在室温下进行第一预压处理，得到单层预压压坯；将第二钨铜复合粉体置于单层预压压坯上，在室温下进行第二预压处理，得到双层预压压坯；将第三钨铜复合粉体置于双层预压压坯上，在室温下进行第三预压处理，得到三层预压压坯；

[0013] 在室温下以350-380Mpa的压力对三层预压压坯复压1min，得到复合生坯；

[0014] 步骤三、烧结处理

[0015] 在复合生坯的上方和下方设置碳纳米管薄膜，以通电的碳纳米管薄膜作为发热体，在真空环境中对复合生坯进行烧结处理，得到钨铜功能梯度材料。

[0016] 进一步地，本发明钨铜功能梯度材料的制备方法的步骤一中，钨铜复合粉体制备按以下配比进行配料： $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100重量份，EDTA·2Na 270重量份，2,2联吡啶0.2重量份，100mg/L甲醛溶液240重量份，0.55mol/L的氢氧化钠溶液110重量份，粒径为3-6 μm 的W粉1-225重量份。

[0017] 进一步地，本发明钨铜功能梯度材料的制备方法的步骤一中，第一钨铜复合粉体、第二钨铜复合粉体以及第三钨铜复合粉体的含Cu量依次增加。

[0018] 进一步地，本发明钨铜功能梯度材料的制备方法的步骤一中，第一钨铜复合粉体的含Cu量为10%，第二钨铜复合粉体的含Cu量不低于20%，第三钨铜复合粉体的含Cu量不低于30%。

[0019] 进一步地，本发明钨铜功能梯度材料的制备方法的步骤二中，第一预压处理、第二预压处理以及第三预压处理的预压压力为30-45Mpa，预压时间为30s。

[0020] 进一步地，本发明钨铜功能梯度材料的制备方法的步骤三中，真空环境的真空度为 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 。

[0021] 进一步地，本发明钨铜功能梯度材料的制备方法的步骤三中，烧结处理包括：快速升温至1350-1500℃的烧结温度后保温，保温时长为1-10min，保温后快速冷却。

[0022] 进一步地，本发明钨铜功能梯度材料的制备方法的步骤三中，烧结处理的升温时间不大于2s，保温后冷却速率为 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 。

[0023] 本发明钨铜功能梯度材料及其制备方法，具有以下有益效果：

[0024] 1. 本发明所制备的钨铜复合粉体纯度高且随着Cu的含量增多，Cu包覆W层越厚，效果越好。所制备的钨铜功能梯度材料的致密度不低于97.2%，常温热导率不低于 $201.2\text{W}\cdot$

$\text{m}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$, 20-400°C下的平均热膨胀系数不大于 $10.14 \times 10^{-6} \text{k}^{-1}$, 具有良好的热力学性能, 可作为热沉材料应用。

[0025] 2. 本发明的制备方法, 通过复合生坯压制以及烧结处理的综合工艺设置, 使得熔融Cu的粘度较低, 促进W颗粒的重排, 同时减少Cu的流失, 在提高材料致密度的同时使材料具有良好的热力学性能。

[0026] 3. 本发明的制备方法具有低能耗、高效率以及低成本的特点, 适用于工业化生产。

附图说明

[0027] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案, 下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例, 对于本领域普通技术人员来讲, 在不付出创造性劳动的前提下, 还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0028] 图1为本发明实施例1-8制备的钨铜功能梯度材料的致密度散点图。

[0029] 图2为本发明实施例1-8制备的钨铜功能梯度材料的热导率散点图。

[0030] 图3为本发明实施例1-8制备的钨铜功能梯度材料的热膨胀系数散点图。

[0031] 图4为本发明实施例3制备的钨铜功能梯度材料的梯度层整体SEM图。

[0032] 图5为本发明实施例3制备的钨铜功能梯度材料的W-10Cu梯度层界面形貌SEM图。

[0033] 图6为本发明实施例3制备的钨铜功能梯度材料的W-25Cu梯度层界面形貌SEM图。

[0034] 图7为本发明实施例3制备的钨铜功能梯度材料的W-40Cu梯度层界面形貌SEM图。

[0035] 图8为本发明实施例7制备的钨铜功能梯度材料的梯度层整体SEM图。

[0036] 图9为本发明实施例7制备的钨铜功能梯度材料的W-10Cu梯度层界面形貌SEM图。

[0037] 图10为本发明实施例7制备的钨铜功能梯度材料的W-20Cu梯度层界面形貌SEM图。

[0038] 图11为本发明实施例7制备的钨铜功能梯度材料的W-30Cu梯度层界面形貌SEM图。

具体实施方式

[0039] 下面结合附图对本发明实施例进行详细描述。

[0040] 需说明的是, 在不冲突的情况下, 以下实施例及实施例中的特征可以相互组合; 并且, 基于本公开中的实施例, 本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例, 都属于本公开保护的范围。

[0041] 实施例1

[0042] 步骤一、钨铜复合粉体制备

[0043] 按以下配比进行配料: 10g的 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 27g的EDTA · 2Na, 0.02g的2,2联吡啶, 24g的100mg/L甲醛溶液, 11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液, 22.5g的粒径为3-6 μm 的W粉; 将Cu离子还原在W颗粒的表面, 得到W-10Cu复合粉体;

[0044] 按以下配比进行配料: 10g的 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 27g的EDTA · 2Na, 0.02g的2,2联吡啶, 24g的100mg/L甲醛溶液, 11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液, 7.5g的粒径为3-6 μm 的W粉; 将Cu离子还原在W颗粒的表面, 得到W-25Cu复合粉体;

[0045] 按以下配比进行配料: 10g的 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 27g的EDTA · 2Na, 0.02g的2,2联吡啶, 24g的100mg/L甲醛溶液, 11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液, 3.75g的粒径为3-6 μm 的W粉; 将Cu离子还原在W颗粒的表面, 得到W-40Cu复合粉体。

[0046] 步骤二、复合生坯压制

[0047] 称取4gW-10Cu复合粉体置于模具型腔中,在室温下以45Mpa的压力预压30s得到W-10Cu预压压坯;称取4gW-25Cu复合粉体置于W-10Cu预压压坯上,在室温下以38Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-25Cu预压压坯;称取4gW-40Cu置于W-10Cu/W-25Cu预压压坯上,在室温下以30Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu预压压坯。

[0048] 在室温下以350Mpa的压力对W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu预压压坯复压1min,得到复合生坯。

[0049] 步骤三、烧结处理

[0050] 利用导电银胶将生坯粘在加热炉中的样品架上,并在生坯上下方各放置一张碳纳米管薄膜。进一步对炉腔进行抽至真空度为 1×10^{-3} Pa并接入电源。控制输出电流为13A,输出电压为43V,调节温度为1350℃,接通电极夹具并通电运行;在2s内升温至1350℃,保温6min,保温结束后迅速断电以100℃/s的速率冷却,得到W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu功能梯度材料。

[0051] 实施例2

[0052] 步骤一、钨铜复合粉体制备

[0053] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,22.5g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-10Cu复合粉体;

[0054] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,7.5g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-25Cu复合粉体;

[0055] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,3.75g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-40Cu复合粉体。

[0056] 步骤二、复合生坯压制

[0057] 称取4gW-10Cu复合粉体置于模具型腔中,在室温下以45Mpa的压力预压30s得到W-10Cu预压压坯;称取4gW-25Cu复合粉体置于W-10Cu预压压坯上,在室温下以38Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-25Cu预压压坯;称取4gW-40Cu置于W-10Cu/W-25Cu预压压坯上,在室温下以30Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu预压压坯。

[0058] 在室温下以350Mpa的压力对W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu预压压坯复压1min,得到复合生坯。

[0059] 步骤三、烧结处理

[0060] 利用导电银胶将生坯粘在加热炉中的样品架上,并在生坯上下方各放置一张碳纳米管薄膜。进一步对炉腔进行抽至真空度为 1×10^{-3} Pa并接入电源。控制输出电流为15A,输出电压为45V,调节温度为1400℃,接通电极夹具并通电运行;在2s内升温至1400℃,保温6min,保温结束后迅速断电,以100℃/s的速率冷却,得到W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu功能梯度材料。

[0061] 实施例3

[0062] 步骤一、钨铜复合粉体制备

[0063] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA · 2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,22.5g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-10Cu复合粉体;

[0064] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA · 2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,7.5g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-25Cu复合粉体;

[0065] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA · 2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,3.75g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-40Cu复合粉体。

[0066] 步骤二、复合生坯压制

[0067] 称取4gW-10Cu复合粉体置于模具型腔中,在室温下以45Mpa的压力预压30s得到W-10Cu预压压坯;称取4gW-25Cu复合粉体置于W-10Cu预压压坯上,在室温下以38Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-25Cu预压压坯;称取4gW-40Cu置于W-10Cu/W-25Cu预压压坯上,在室温下以30Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu预压压坯。

[0068] 在室温下以350Mpa的压力对W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu预压压坯复压1min,得到复合生坯。

[0069] 步骤三、烧结处理

[0070] 利用导电银胶将生坯粘在加热炉中的样品架上,并在生坯上下方各放置一张碳纳米管薄膜。进一步对炉腔进行抽至真空度为 1×10^{-3} Pa并接入电源。控制输出电流为15A,输出电压为47V,调节温度为1450 $^{\circ}C$,接通电极夹具并通电运行;在2s内升温至1450 $^{\circ}C$,保温4min,保温结束后迅速断电以100 $^{\circ}C/s$ 的速率冷却,得到W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu功能梯度材料。

[0071] 实施例4

[0072] 步骤一、钨铜复合粉体制备

[0073] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA · 2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,22.5g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-10Cu复合粉体;

[0074] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA · 2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,7.5g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-25Cu复合粉体;

[0075] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA · 2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,3.75g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-40Cu复合粉体。

[0076] 步骤二、复合生坯压制

[0077] 称取4gW-10Cu复合粉体置于模具型腔中,在室温下以45Mpa的压力预压30s得到W-10Cu预压压坯;称取4gW-25Cu复合粉体置于W-10Cu预压压坯上,在室温下以38Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-25Cu预压压坯;称取4gW-40Cu置于W-10Cu/W-25Cu预压压坯上,在室温下以30Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu预压压坯。

[0078] 在室温下以350Mpa的压力对W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu预压压坯复压1min,得到复合

生坯。

[0079] 步骤三、烧结处理

[0080] 利用导电银胶将生坯粘在加热炉中的样品架上,并在生坯上下方各放置一张碳纳米管薄膜。进一步对炉腔进行抽至真空度为 1×10^{-3} Pa并接入电源。控制输出电流为20A,输出电压为50V,调节温度为1500℃,接通电极夹具并通电运行;在2s内升温至1500℃,保温3min,保温结束后迅速断电以100℃/s的速率冷却,得到W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu功能梯度材料。

[0081] 实施例5

[0082] 步骤一、钨铜复合粉体制备

[0083] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,22.5g的粒径为3-6 μ m的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-10Cu复合粉体;

[0084] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,10g的粒径为3-6 μ m的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-20Cu复合粉体;

[0085] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,5.8g的粒径为3-6 μ m的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-30Cu复合粉体。

[0086] 步骤二、复合生坯压制

[0087] 称取4gW-10Cu复合粉体置于模具型腔中,在室温下以45Mpa的压力预压30s得到W-10Cu预压压坯;称取4gW-20Cu复合粉体置于W-10Cu预压压坯上,在室温下以40Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-20Cu预压压坯;称取4gW-30Cu置于W-10Cu/W-20Cu预压压坯上,在室温下以35Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu预压压坯。

[0088] 在室温下以380Mpa的压力对W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu预压压坯复压1min,得到复合生坯。

[0089] 步骤三、烧结处理

[0090] 利用导电银胶将生坯粘在加热炉中的样品架上,并在生坯上下方各放置一张碳纳米管薄膜。进一步对炉腔进行抽至真空度为 1×10^{-3} Pa并接入电源。控制输出电流为13A,输出电压为43V,调节温度为1350℃,接通电极夹具并通电运行;在2s内升温至1350℃,保温10min,保温结束后迅速断电以100℃/s的速率冷却,得到W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu功能梯度材料。

[0091] 实施例6

[0092] 步骤一、钨铜复合粉体制备

[0093] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,22.5g的粒径为3-6 μ m的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-10Cu复合粉体;

[0094] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,10g的粒径为3-6 μ m的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-20Cu复合粉体;

[0095] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,5.8g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-30Cu复合粉体。

[0096] 步骤二、复合生坯压制

[0097] 称取4gW-10Cu复合粉体置于模具型腔中,在室温下以45Mpa的压力预压30s得到W-10Cu预压压坯;称取4gW-20Cu复合粉体置于W-10Cu预压压坯上,在室温下以40Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-20Cu预压压坯;称取4gW-30Cu置于W-10Cu/W-20Cu预压压坯上,在室温下以35Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu预压压坯。

[0098] 在室温下以380Mpa的压力对W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu预压压坯复压1min,得到复合生坯。

[0099] 步骤三、烧结处理

[0100] 利用导电银胶将生坯粘在加热炉中的样品架上,并在生坯上下方各放置一张碳纳米管薄膜。进一步对炉腔进行抽至真空度为 1×10^{-3} Pa并接入电源。控制输出电流为15A,输出电压为45V,调节温度为1400 $^{\circ}C$,接通电极夹具并通电运行;在2s内升温至1400 $^{\circ}C$,保温8min,保温结束后迅速断电以100 $^{\circ}C/s$ 的速率冷却,得到W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu功能梯度材料。

[0101] 实施例7

[0102] 步骤一、钨铜复合粉体制备

[0103] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,22.5g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-10Cu复合粉体;

[0104] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,10g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-20Cu复合粉体;

[0105] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,5.8g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-30Cu复合粉体。

[0106] 步骤二、复合生坯压制

[0107] 称取4gW-10Cu复合粉体置于模具型腔中,在室温下以45Mpa的压力预压30s得到W-10Cu预压压坯;称取4gW-20Cu复合粉体置于W-10Cu预压压坯上,在室温下以40Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-20Cu预压压坯;称取4gW-30Cu置于W-10Cu/W-20Cu预压压坯上,在室温下以35Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu预压压坯。

[0108] 在室温下以380Mpa的压力对W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu预压压坯复压1min,得到复合生坯。

[0109] 步骤三、烧结处理

[0110] 利用导电银胶将生坯粘在加热炉中的样品架上,并在生坯上下方各放置一张碳纳米管薄膜。进一步对炉腔进行抽至真空度为 1×10^{-3} Pa并接入电源。控制输出电流为15A,输出电压为47V,调节温度为1450 $^{\circ}C$,接通电极夹具并通电运行;在2s内升温至1450 $^{\circ}C$,保温4min,保温结束后迅速断电以100 $^{\circ}C/s$ 的速率冷却,得到W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu功能梯度材

料。

[0111] 实施例8

[0112] 步骤一、钨铜复合粉体制备

[0113] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,22.5g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-10Cu复合粉体;

[0114] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,10g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-20Cu复合粉体;

[0115] 按以下配比进行配料:10g的 $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$,27g的EDTA·2Na,0.02g的2,2联吡啶,24g的100mg/L甲醛溶液,11g的0.55mol/L的氢氧化钠溶液,5.8g的粒径为3-6 μm 的W粉;将Cu离子还原在W颗粒的表面,得到W-30Cu复合粉体。

[0116] 步骤二、复合生坯压制

[0117] 称取4gW-10Cu复合粉体置于模具型腔中,在室温下以45Mpa的压力预压30s得到W-10Cu预压压坯;称取4gW-20Cu复合粉体置于W-10Cu预压压坯上,在室温下以40Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-20Cu预压压坯;称取4gW-30Cu置于W-10Cu/W-20Cu预压压坯上,在室温下以35Mpa的压力预压30s,得到W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu预压压坯。

[0118] 在室温下以380Mpa的压力对W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu预压压坯复压1min,得到复合生坯。

[0119] 步骤三、烧结处理

[0120] 利用导电银胶将生坯粘在加热炉中的样品架上,并在生坯上下方各放置一张碳纳米管薄膜。进一步对炉腔进行抽至真空度为 1×10^{-3} Pa并接入电源。控制输出电流为20A,输出电压为50V,调节温度为1500 $^{\circ}C$,接通电极夹具并通电运行;在2s内升温至1500 $^{\circ}C$,保温4min,保温结束后迅速断电以100 $^{\circ}C/s$ 的速率冷却,得到W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu功能梯度材料。

[0121] 实施例9

[0122] 基于Archimedes原理通过排水法对实施例1-8制备的钨铜功能梯度材料样品进行密度测试,将样品放入分析天平上,测得质量 m_1 ;再将样品放在浸入于去离子水中的天平托盘上,测得质量 m_2 ;最后根据阿基米德原理,烧结体样品的实际密度按下式计算:

$$[0123] \quad \rho_{\text{样}} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \quad (1)$$

[0124] 对于钨铜梯度材料的理论密度,可通过加和法则按下式进行估算:

$$[0125] \quad \rho_{\text{理}} = \frac{100}{\frac{a_1}{\rho_1} + \frac{a_2}{\rho_2} + \dots + \frac{a_n}{\rho_n}} \quad (2)$$

[0126] 其中 $\rho_{\text{理}}$ 为合金的理论密度, a_1 - a_n 为各个组元的质量分数, ρ_1 - ρ_n 为各个组元的理论密度,其中 a_1 - a_n 的单位为%,而 $\rho_{\text{理}}$ 及 ρ_1 - ρ_n 的单位为 g/cm^3 ;

[0127] 测得的烧结体的致密度按下式计算:

$$[0128] \quad \rho_{\text{致密}} = \rho_{\text{样}} / \rho_{\text{理}} \quad (3)$$

[0129] 测得的致密度见表1。

[0130] 采用德国LFA457激光导热仪对实施例1-8制备的钨铜功能梯度材料进行常温下的热导率测试,测试结果参见表1和图2。测试前采用线切割将实施例1-8制备的材料分别切割成 $\Phi 12.7\text{mm}$ 的圆片,然后采用400目的金刚石砂纸打磨掉切割残留的氧化层,得到用于热导率测试的试样。

[0131] 采用德国TMA402F3热机械分析仪对实施例1-8制备的钨铜功能梯度材料进行20-400 $^{\circ}\text{C}$ 下的平均热膨胀系数测试,测试结果参见表1和图3。测试前采用线切割将实施例1-8制备的材料分别切割成规格为 $3\text{mm}\times 8\text{mm}$ 的矩形片,然后采用400目的金刚石砂纸打磨掉切割残留的氧化层,得到用于热膨胀系数测试的试样。

[0132] 表1

实施例	梯度层	烧结温度 ($^{\circ}\text{C}$)	致密度 (%)	热导率 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$)	热膨胀系数 ($\cdot 10^{-6}\text{k}^{-1}$)
实施例1	W-10Cu/W25Cu/W-40Cu	1350	97.2	209.8	10.06
实施例2	W-10Cu/W25Cu/W-40Cu	1400	97.4	210.7	10.10
实施例3	W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu	1450	98.1	212.0	10.14
[0133] 实施例4	W-10Cu/W-25Cu/W-40Cu	1500	97.6	211.6	10.13
实施例5	W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu	1350	97.3	201.2	9.86
实施例6	W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu	1400	97.9	203.2	9.93
实施例7	W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu	1450	98.3	205.4	9.98
实施例8	W-10Cu/W-20Cu/W-30Cu	1500	98.0	203.4	9.94

[0134] 如表1和图1所示,相同烧结温度下,Cu含量较低的实施例5-8制备的钨铜功能梯度材料的致密度比Cu含量较高的实施例1-4钨铜功能梯度材料的致密度更高,这是因为烧结温度远高于Cu的熔点,含Cu量较低的梯度层在烧结时熔融Cu的粘度也较低,流动性更好,更易达到致密,因而致密度也相对较高。同时,在1350-1500 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内,相同Cu含量的梯度层烧结体致密度随烧结温度的升高,呈现先上升后降低的变化趋势。

[0135] 如表1、图2和图3所示,含Cu量对材料性能的影响也体现在热导率和热膨胀系数方面,具体的,相同温度下,实施例1-4制备的钨铜功能梯度材料的热导率和热膨胀系数分别比实施例5-8制备的钨铜功能梯度材料的热导率和热膨胀系数要高。而且,在1350-1500 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内,热导率和热膨胀系数随烧结温度的升高,也呈现先上升后降低的变化趋势。

[0136] 实施例10

[0137] 采用日立SU8020冷场发射扫描电子显微镜分别对实施例3与实施例7制备的钨铜功能梯度材料的表面进行形貌观察和表征,其中,实施例3制备的钨铜功能梯度材料的整体SEM形貌、W-10Cu梯度层界面SEM形貌、W-25Cu梯度层界面SEM形貌以及W-40Cu梯度层界面SEM形貌分别参见图4、图5、图6和图7;实施例7制备的钨铜功能梯度材料的整体SEM形貌、W-10Cu界面梯度层SEM形貌、W-20Cu梯度层界面形貌、W-30Cu梯度层界面形貌分别参见图8、图9、图10和图11。观察和表征前,采用线切割将实施例3和实施例7制备的材料分别切割成 $4\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的正方体片,然后采用400目、600目、800目、1200目的金刚石砂纸依次对正方体片进行打磨和抛光,得到用于扫描电镜的试样。

[0138] 图4展示了实施例3制备的钨铜功能梯度材料在放大50倍时的梯度层整体形貌,如图4所示,实施例3制备钨铜功能梯度材料,层与层之间界面明显,且无明显孔洞。

[0139] 图5展示了实施例3制备的钨铜功能梯度材料的W-10Cu梯度层SEM界面形貌,如图5所示,白色区域为W相,深灰色区域为Cu相,在Cu含量较少的情况下W颗粒的聚集较多,Cu与Cu之间的连接较少,形成网状结构,同时未发现W颗粒出现异常长大的现象。

[0140] 图6展示了为实施例3制备的钨铜功能梯度材料的W-25Cu梯度层SEM界面形貌,如图6所示,在Cu含量增加的情况下,Cu与Cu之间逐渐产生连接,形成小面积的Cu片。

[0141] 图7展示了为实施例3制备的钨铜功能梯度材料的W-40Cu梯度层SEM界面形貌,如图7所示,在Cu含量较高的情况下,产生面积较大的Cu池。

[0142] 从图5-7可以看出在1000倍的放大倍数下,未发现样品中明显的孔洞和裂纹。

[0143] 图8展示了实施例7制备的钨铜功能梯度材料在放大50倍时的梯度层整体形貌,如图8所示,实施例7制备的钨铜功能梯度材料,层与层之间界面明显,且无明显孔洞。

[0144] 图9展示了实施例7制备的钨铜功能梯度材料的W-10Cu梯度层SEM界面形貌,如图9所示,白色区域为W相,深灰色区域为Cu相,W和Cu之间较分散均匀,同时未发现W颗粒出现异常长大的现象。

[0145] 图10展示了实施例7制备的钨铜功能梯度材料的W-20Cu梯度层SEM界面形貌,如图10所示,在Cu含量逐渐增加的情况下,Cu与Cu之间逐渐产生连接,形成小面积的Cu片。

[0146] 图11展示了实施例7制备的钨铜功能梯度材料的W-30Cu梯度层SEM界面形貌,如图11所示,在Cu含量较高的情况下,产生面积较大的Cu池。

[0147] 从图9-11可以看出在500倍的放大倍数下,未发现样品中明显孔洞和裂纹。

[0148] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

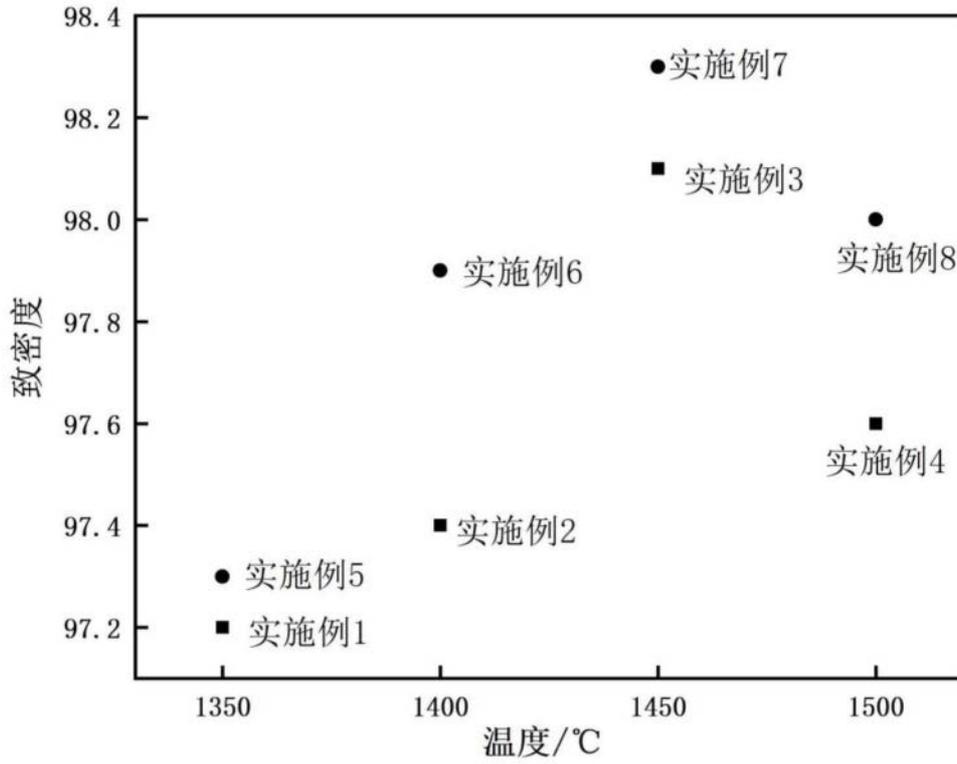


图1

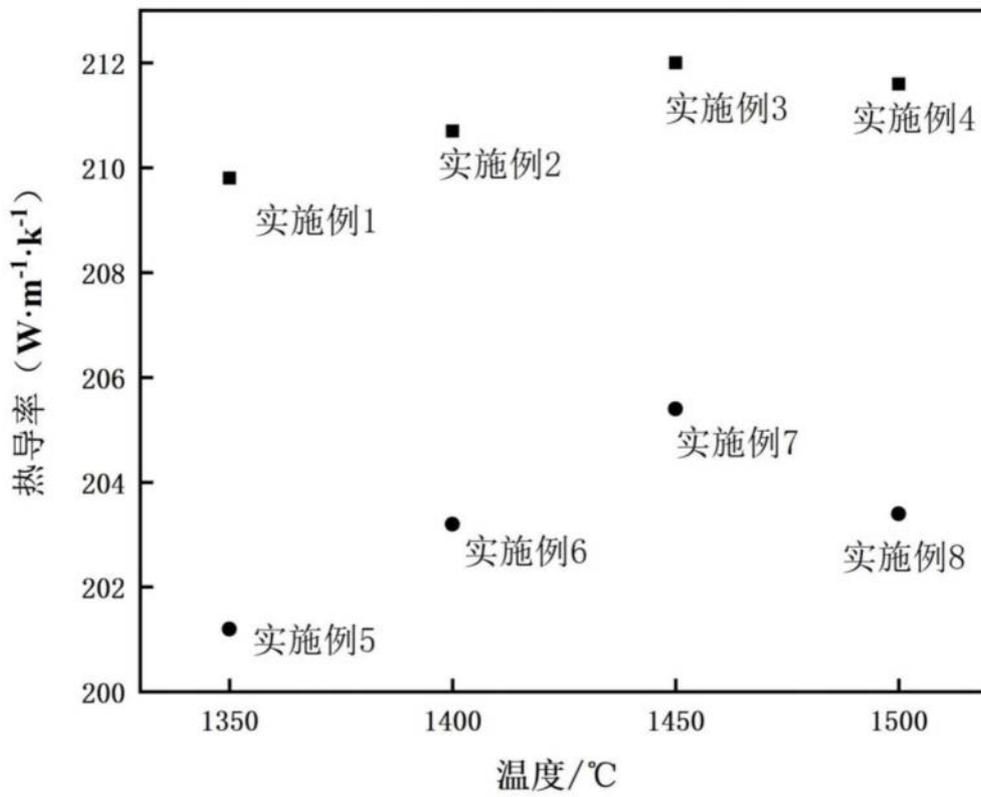


图2

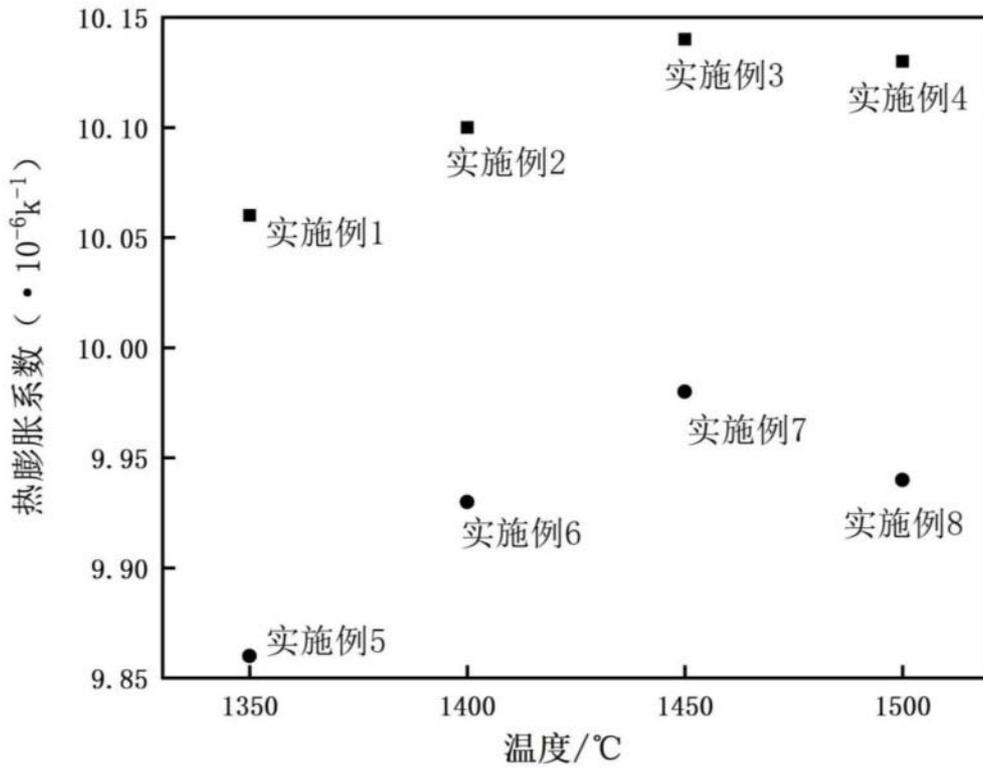


图3

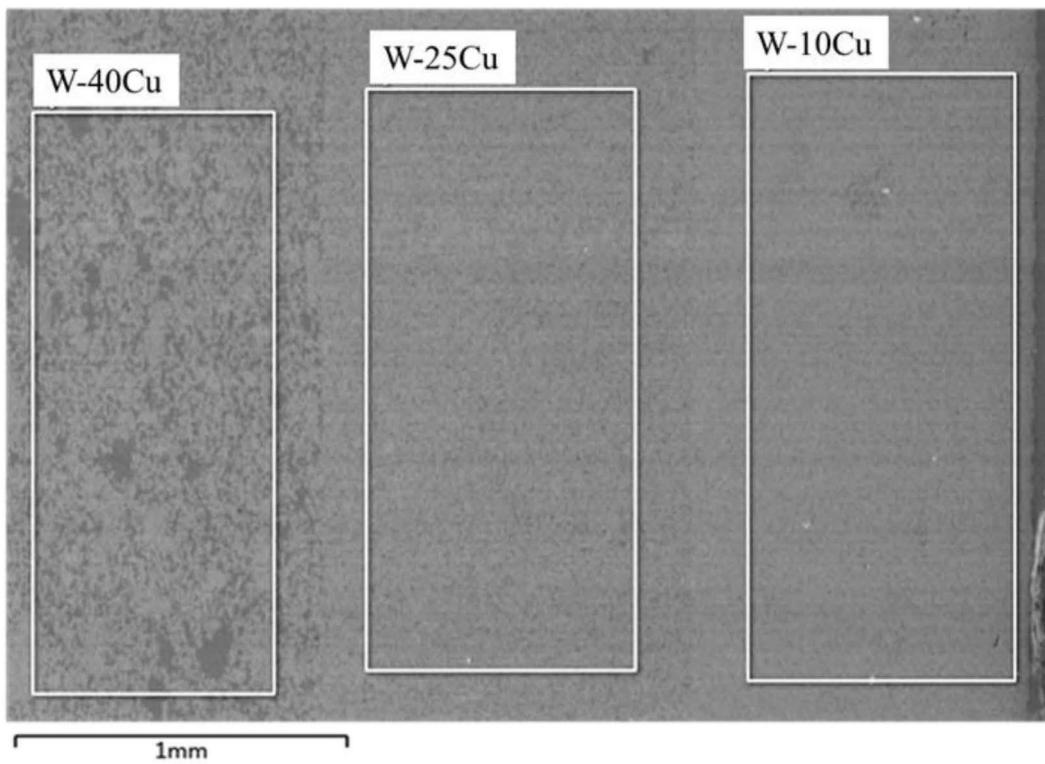


图4

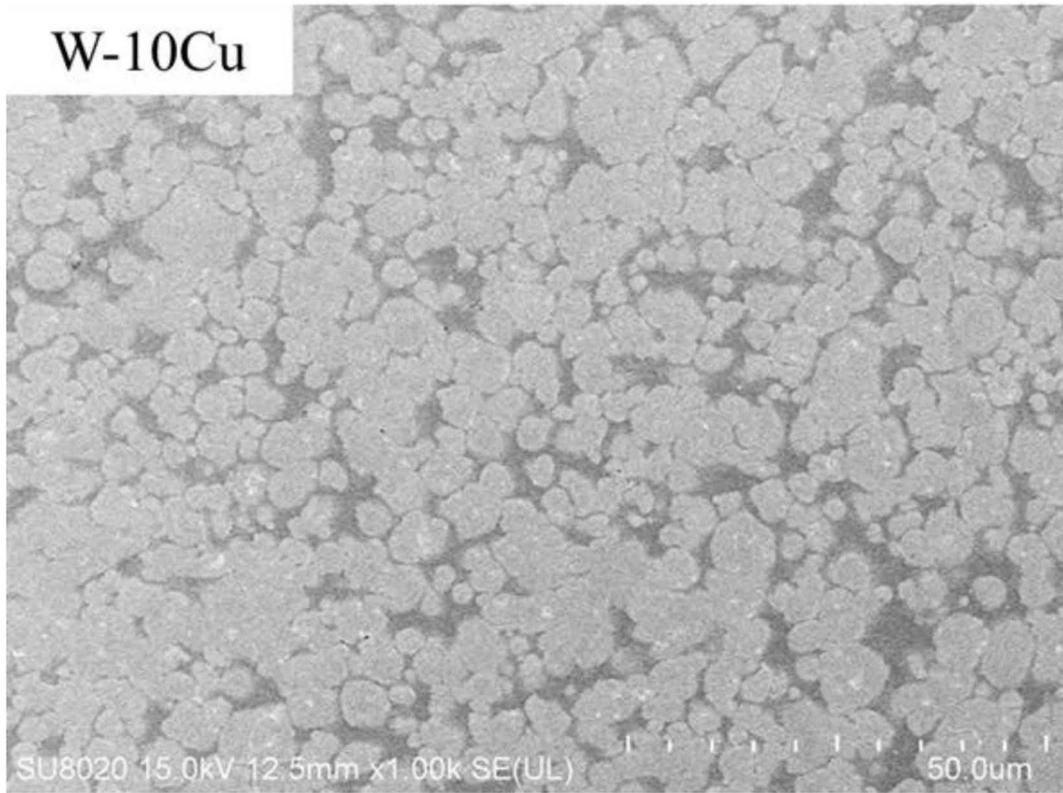


图5

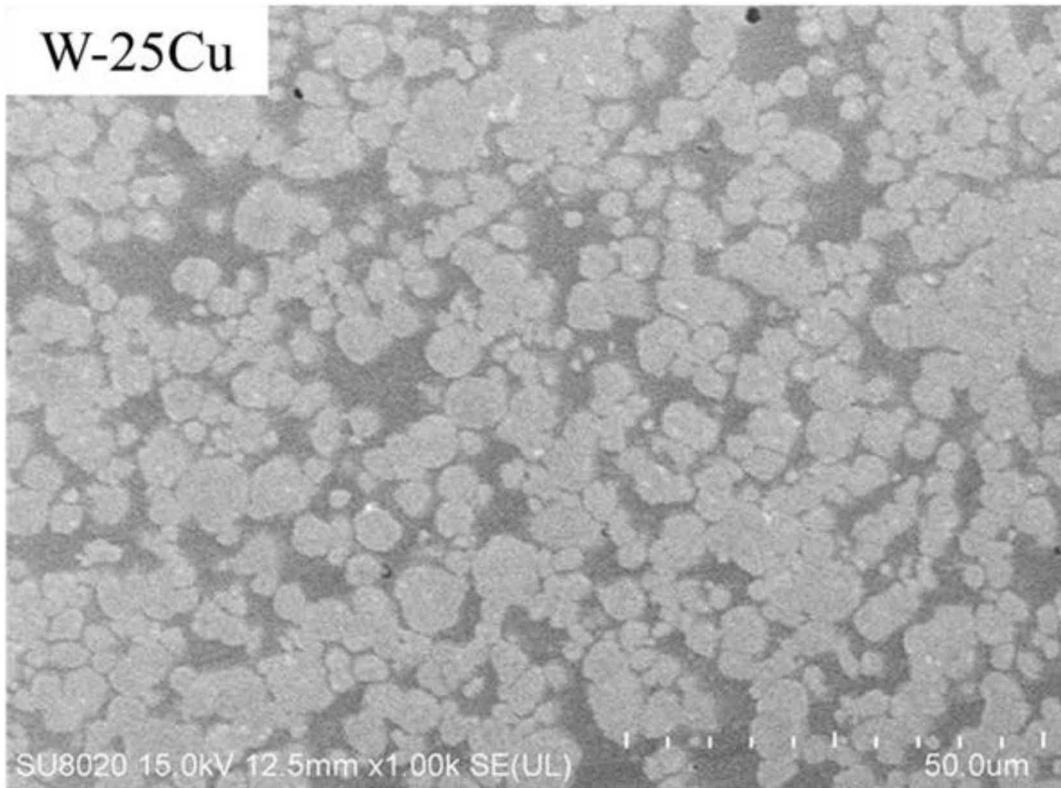


图6

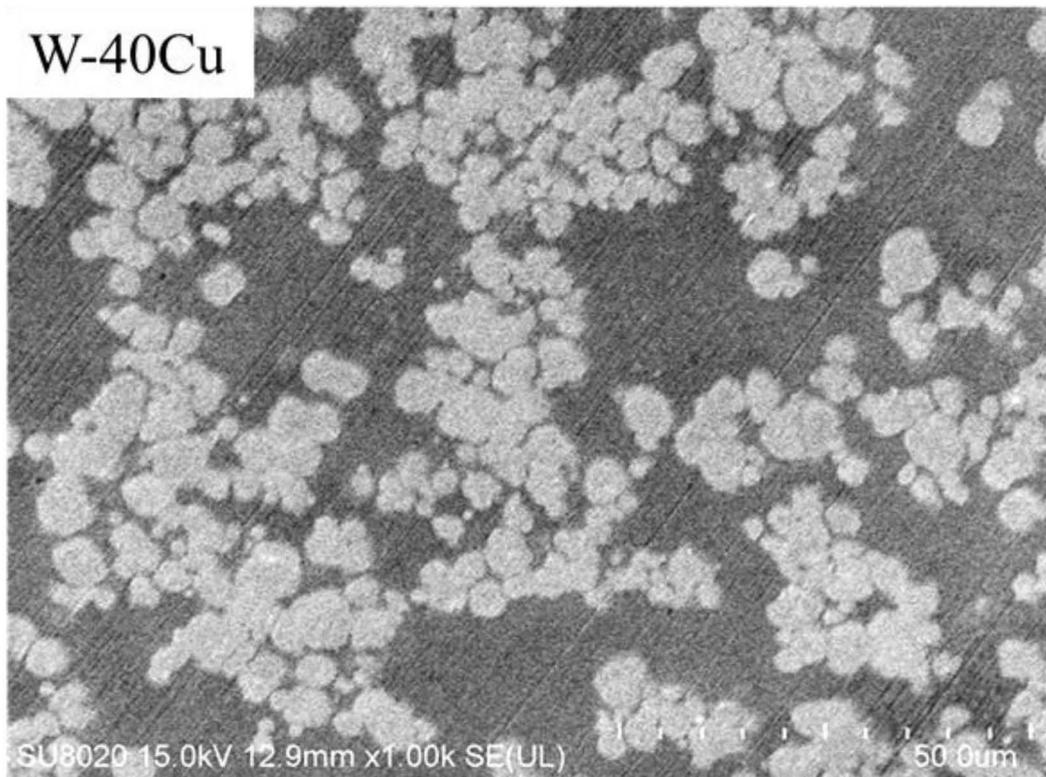


图7

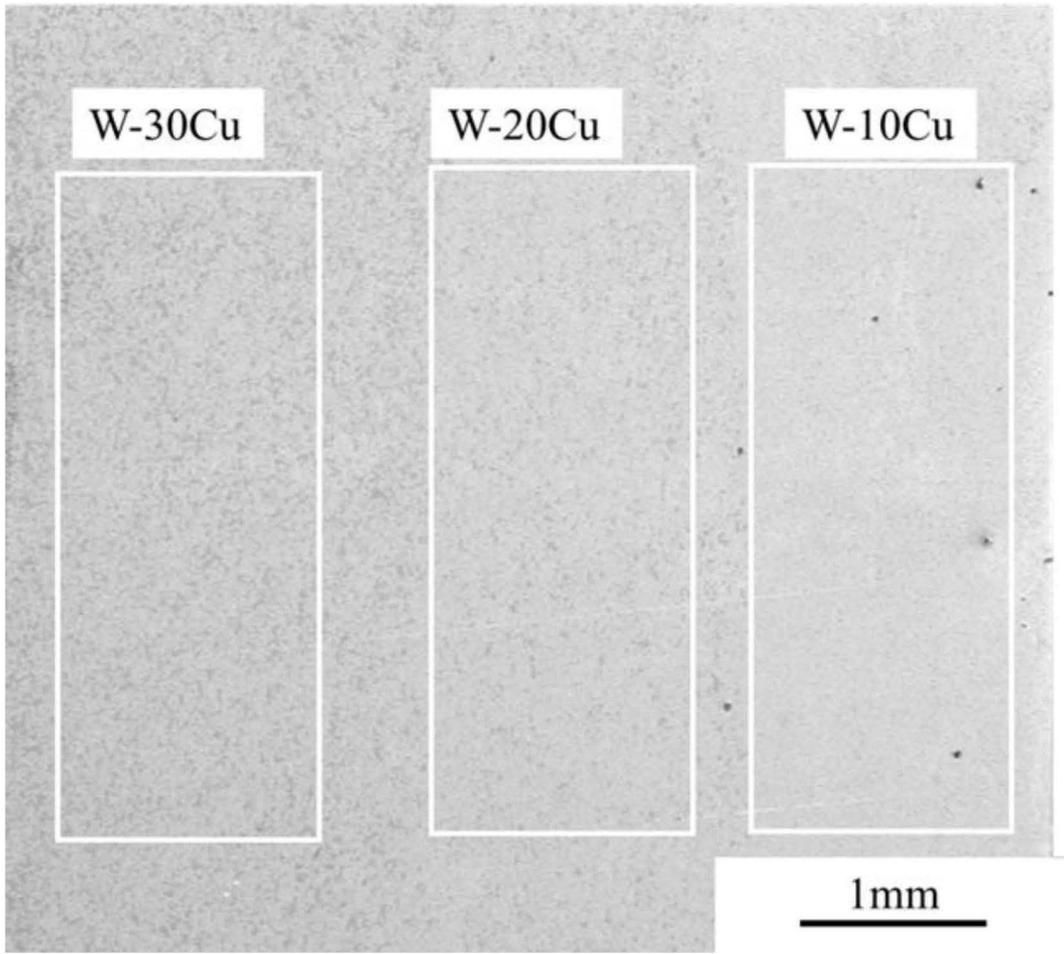


图8

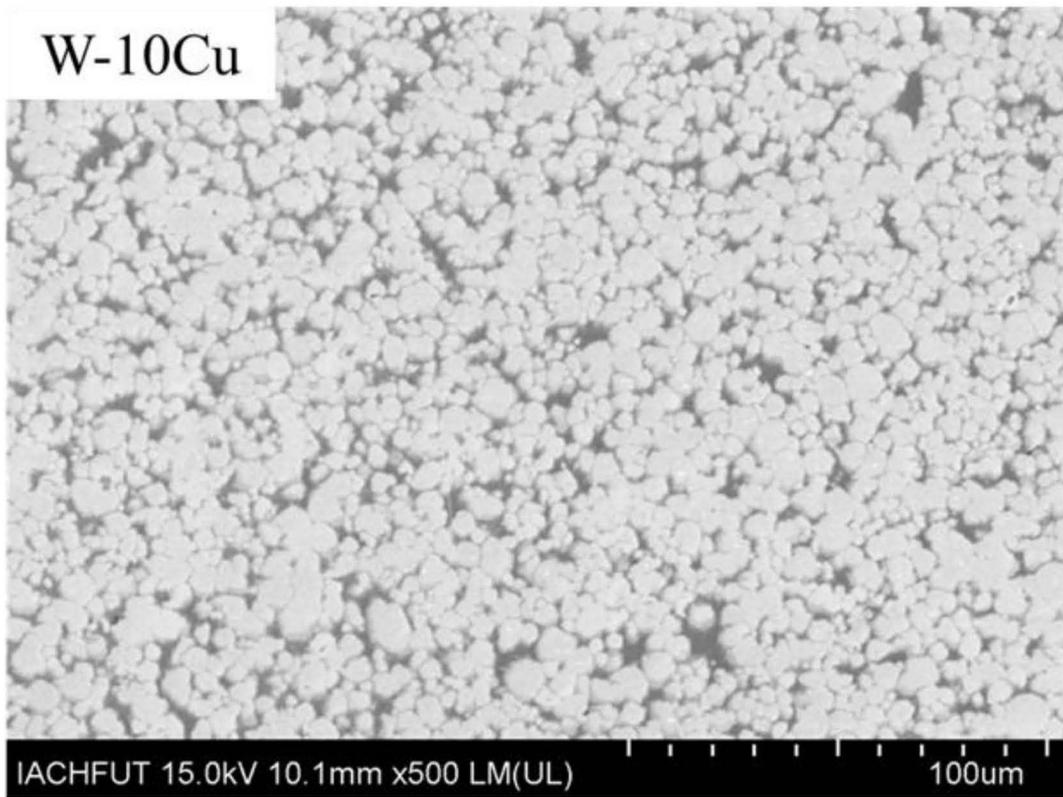


图9

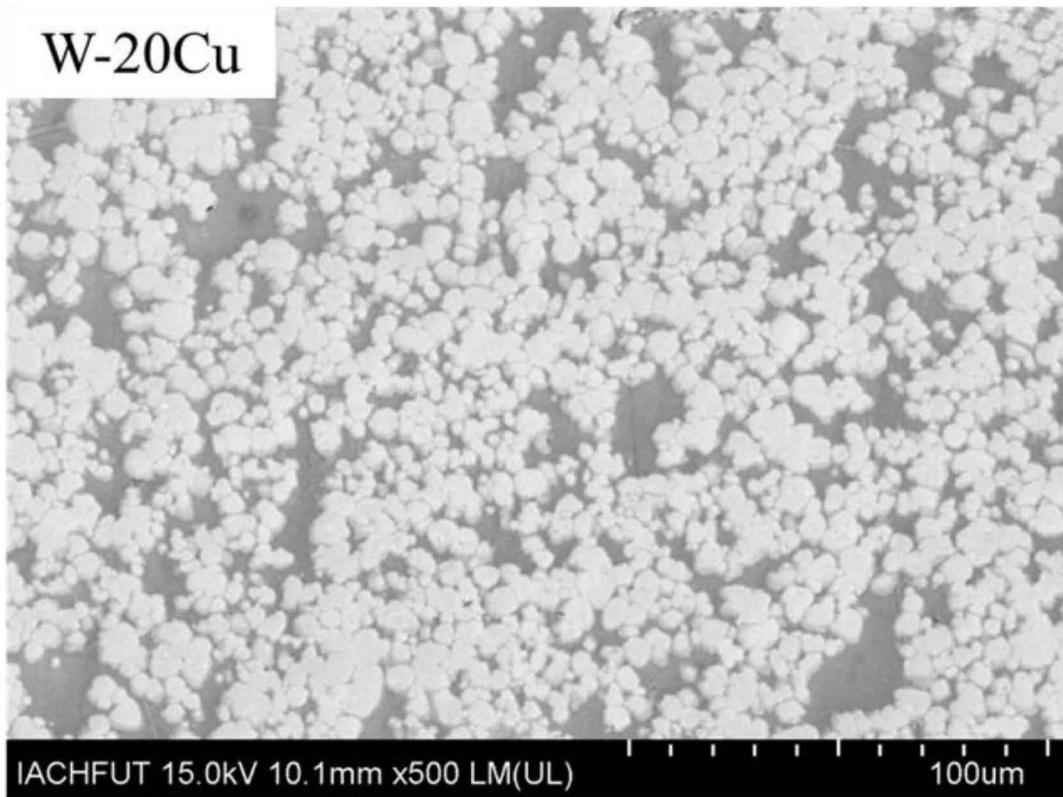


图10

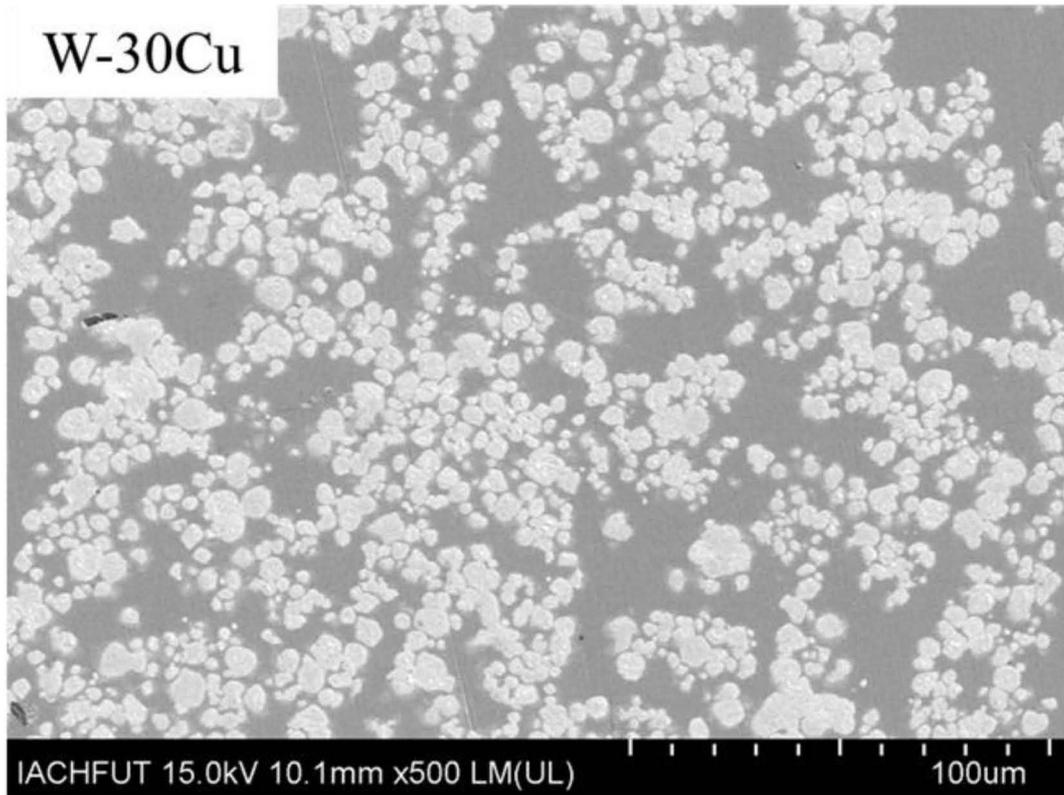


图11