

引用格式: 曹新娜, 王喜然, 于华, 等. 纳米 W-Cu 复合粉体制备的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(6): 543-557.

CAO X N, WANG X R, YU H, *et al.* Research Progress in the Preparation of Nanometer W-Cu Composite Powder[J]. Materials China, 2024, 43(6): 543-557.

## 纳米 W-Cu 复合粉体制备的研究进展

曹新娜<sup>1</sup>, 王喜然<sup>1</sup>, 于 华<sup>1</sup>, 潘昆明<sup>2</sup>, 王长记<sup>2</sup>,  
张 程<sup>2</sup>, 王晓东<sup>2</sup>, 张学智<sup>2</sup>

(1. 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

(2. 金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心, 河南 洛阳 471003)

**摘 要:** W-Cu 复合材料结合了 W、Cu 金属各自优良性能, 具有良好的高温强度、延展性、抗电弧烧结性、耐高温氧化和低膨胀系数等特点, 广泛应用于机械加工、国防工业、航空航天、电子信息、军事等领域。以超细纳米 W-Cu 复合粉体为原材料是制备出性能优越的 W-Cu 复合材料的主要途径之一, 受到国内外学者的广泛关注。主要总结了 W-Cu 超细纳米复合粉体的制备方法, 如机械合金化法、化学共沉淀法、水热合成-共还原法、喷雾干燥法、溶胶-凝胶法、冷冻-干燥法、燃烧法等, 并通过分析现阶段制备 W-Cu 纳米复合粉体存在的问题, 提出了未来该领域的研究方向。

**关键词:** 纳米 W-Cu 复合粉体; W-Cu 复合材料; 制备方法; 应用领域; 发展趋势

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1674-3962(2024)06-0543-15

## Research Progress in the Preparation of Nanometer W-Cu Composite Powder

CAO Xinna<sup>1</sup>, WANG Xiran<sup>1</sup>, YU Hua<sup>1</sup>, PAN Kunming<sup>2</sup>, WANG Changji<sup>2</sup>,  
ZHANG Cheng<sup>2</sup>, WANG Xiaodong<sup>2</sup>, ZHANG Xuezhi<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(2. National Joint Engineering Research Center for Abrasion Control and Molding of Metal Materials, Luoyang 471003, China)

**Abstract:** W-Cu composite material combines the excellent properties of W and Cu metals, has good high temperature strength, ductility, arc sintering resistance, high temperature oxidation resistance, low expansion coefficient and other characteristics, and is widely used in machining, defense industry, aerospace, electronic information, military and other fields. Using ultrafine nano-W-Cu composite powder as raw material is one of the main ways to prepare W-Cu composite materials with superior performance, which has attracted wide attention from scholars at home and abroad. This review mainly focuses on the preparation methods of W-Cu ultrafine nanocomposite powders, such as mechanical alloying, chemical coprecipitation, hydrothermal synthesis-corededuction, spray drying, sol-gel, freeze-drying, combustion method, *etc.*, and puts forward potential research directions of this field in the future by analyzing the existing problems in the preparation of W-Cu nanocomposite powders.

**Key words:** nano W-Cu composite powder; W-Cu composites; preparation method; application fields; development trend

收稿日期: 2022-09-03 修回日期: 2023-04-25

基金项目: 2021 年度河南省重点攻关项目(202102210443); 金属材料磨损与成型技术国家地方联合工程研究中心开放基金项目(HKDNM201908)

第一作者: 曹新娜, 女, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 于 华, 女, 1972 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: kedayuhua@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209005

### 1 前 言

W-Cu 复合材料是由高熔点、高硬度、高耐磨性的 W 和导电性、导热性好的 Cu 按一定比例均匀混合制成的一种互不相溶的金属材料, 是一种典型的假合金, 结合了 W、Cu 金属各自优良性能, 具有良好的高温强度、延展性、抗电弧烧结性、耐高温氧化, 低膨胀系数等特点, 有着非常好的发展前景。W-Cu 复合材料性能可通过

改变 W 和 Cu 原料混合比例进行调控,常用作电触头材料、电火花加工电极材料、航天领域中的耐高温零部件材料及电子封装材料等<sup>[1-8]</sup>,广泛应用于机械加工、国防工业、航空航天、电气、电子信息、热管理、信息核能、军事等领域<sup>[9-12]</sup>。

采用传统粉末冶金方法制备的 W-Cu 复合材料难以获得均匀、精细的微观结构,且相对密度较低,导电率和导热率不高,不能够满足现代复合材料的使用要求。针对该问题,研究人员进行了大量优化微观结构、成分和界面结构的工作,发现超细纳米 W-Cu 复合粉体颗粒细小、元素分散性好、化学纯度高,以它为原材料能制备出致密度高、组织均匀细小、综合性能良好的复合材料,能弥补传统方法制备的 W-Cu 复合材料性能上的不足<sup>[13, 14]</sup>。因此本文对 W-Cu 纳米复合粉体的制备方法进行了详细描述,主要包括机械合金化法、化学共沉淀法、水热合成-共还原法、喷雾干燥法、溶胶-凝胶法、冷冻干燥法、燃烧法等,分析了各种制备方法存在的问题,展望了该领域未来的发展方向和趋势,以期 W-Cu 纳米粉体制备相关领域的技术研究提供参考和依据。

## 2 W-Cu 超细复合粉体的制备

制备 W-Cu 纳米复合材料的关键在于粉体的制备、成形和烧结。目前国内外学者对制备 W-Cu 纳米复合粉体作了较多研究,并取得了一定的成果。

### 2.1 机械合金化

机械合金化是一种固态加工技术,是将所需金属粉体按比例称取,在搅拌、行星或转子高能球磨机中进行球磨,利用高能球磨实现粉体颗粒的重复冷焊、压裂、再焊接过程,使得复合粉体颗粒不断细化,最终达到平衡状态<sup>[15]</sup>。为防止球磨过程中金属粉体被氧化,会通入惰性气体进行保护。图 1 为 Fritsch 公司的 Pulverisette 6 单罐行星式高能球磨机的结构示意图<sup>[16]</sup>。

机械合金化过程中不同成分金属颗粒之间的合金化程度受多方面因素影响,起决定性的因素是原材料的选择。制备 W-Cu 复合粉体常见原材料有 W/Cu、W/CuO、WO<sub>3</sub>/CuO。其中国内 W 粉系列供应商主要有厦门金鹭特种合金、厦门钨业、章源钨业等,Cu 粉系列供应商有复朗施纳米科技、宏武集团、苏州长湖纳米科技等。国外市场 W 粉系列主要供应商有 A. L. M. T.、Taegu Tec、ERAMET、Elmet Technologies、Japan New Metals 等,铜粉系列主要供应商有 Merck、Shoei Chemical、Mitsui Kinzoku、Reinste Nano Ventures、Kojundo 等。

#### 2.1.1 以 W 和 Cu 粉体为原料

以 W 和 Cu 粉体为原料直接机械混合,可制备出成分配比范围宽广的 W-Cu 复合粉体,该制备方法工艺简单,

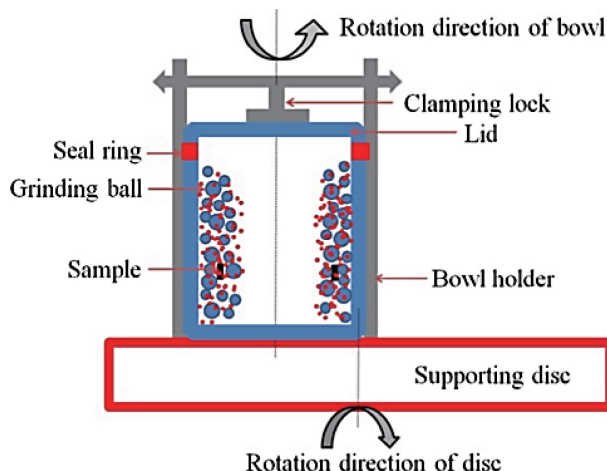


图 1 单罐行星式高能球磨机结构示意图<sup>[16]</sup>

Fig. 1 Structural diagram of single tank planetary high energy ball mill<sup>[16]</sup>

是目前工厂里应用最为广泛的一种制备方法。Qiu 等<sup>[17]</sup>在制备 W-20Cu 纳米粉体过程中,不同时段研磨后的粉体形貌见图 2。由于冷焊效果,研磨 5 h 后的粉体颗粒尺寸最大,且大于原始粉体;随研磨时间延长至 15 h,颗粒尺寸减小,形状接近球形;当研磨时间达到 40 h 时,颗粒尺寸趋于稳定,约为 10.9 nm;由图 2c 和 2d 可知,研磨过程中粉体之间反复发生焊接、撕裂和再焊接。Miko 等<sup>[18]</sup>在制备 W-Cu 纳米粉体过程中,研磨 50 h 时,W 晶粒尺寸约为 10 nm,约 10%(质量分数,下同)的 Cu 被溶解在 W 基体中,在 W 纳米晶粒表面形成了 W-Cu 非平衡合金层;在烧结过程中,Cu 原子从 W 表面向 Cu 相转移,使得非平衡合金层消失;950 °C 烧结 60 min 后,W 晶粒尺寸约为 170 nm,复合材料的相对密度约为理论密度的 90%。

#### 2.1.2 以 W 和 CuO 粉体为原料

以 W 和 CuO 为原料,能避免出现铜粉粘球、粘壁现象,减少杂质元素污染。高翔等<sup>[19]</sup>以还原后平均粒度为 2 μm 的 W 粉体和粒度小于 50 μm 的 CuO 粉体为原料采用热机械合金化法成功制备出纳米 W-20Cu 复合粉体,图 3 为不同球磨时间后 W-CuO 的粉体形貌照片。由图可知,随着球磨时间延长,粉体颗粒进一步细化;球磨 8 h,粉体中出现层片状结构的塑性 Cu 相,W 等硬质颗粒易嵌入其中;由于细化后的粉体活性高,球磨过程中易发生断裂和焊合,球磨 20 h 后粉体中出现较多团聚体,Cu 粉的加工硬化和形成的部分固溶体使得粉体中层片状结构的塑性 Cu 相减少;球磨 30 h 后,W 颗粒平均粒径稳定在 41 nm 左右。国外近 10 年以 W 和 CuO 为原料制备 W-Cu 纳米复合粉体的研究较少,早期 Kim<sup>[20, 21]</sup>等采用机械合金化方法以 W 和 CuO 粉体为原料制备了 W-15Cu 纳米复合粉体,并与以 WO<sub>3</sub> 和 CuO 混合粉体为原料制备的 W-Cu 复合材料进行了比较。结果表明:以 W



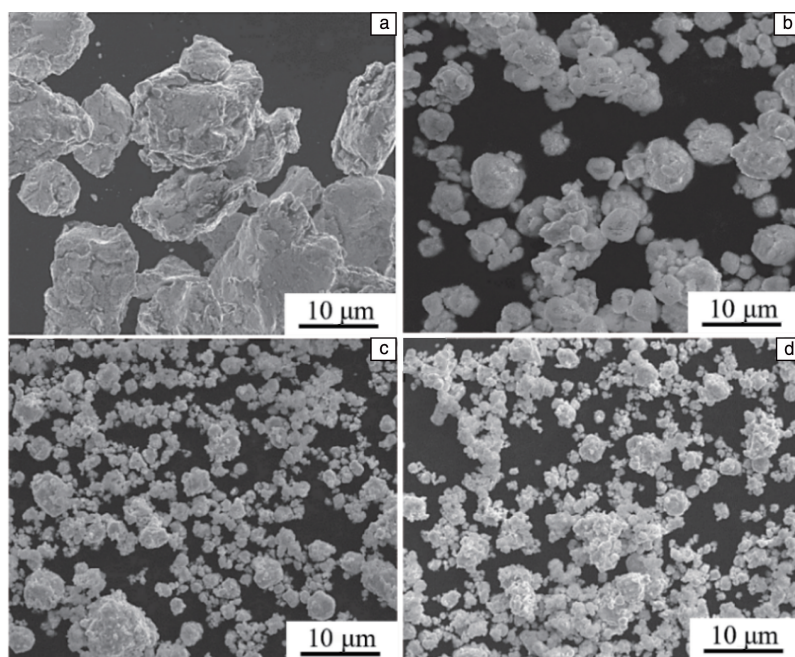


图2 机械合金化不同时间的 W-Cu 粉体形貌<sup>[17]</sup>: (a) 5 h, (b) 15 h, (c) 40 h, (d) 60 h

Fig. 2 Morphology of W-Cu powders mechanically alloyed for different time<sup>[17]</sup>: (a) 5 h, (b) 15 h, (c) 40 h, (d) 60 h

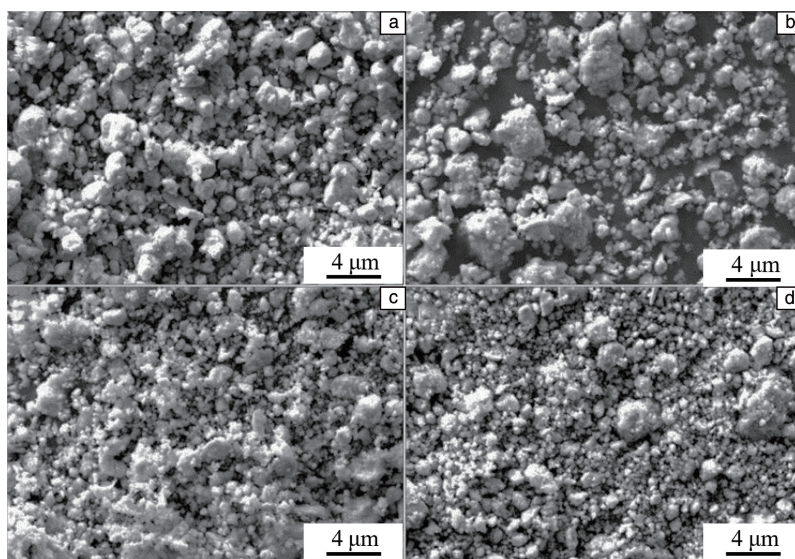


图3 不同球磨时间后的 W-CuO 粉体形貌<sup>[19]</sup>: (a) 1 h, (b) 8 h, (c) 20 h, (d) 30 h

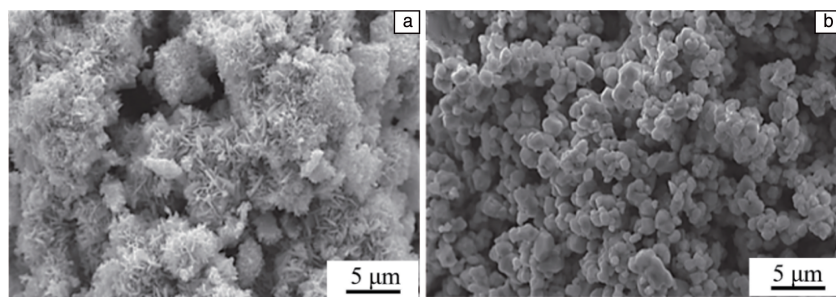
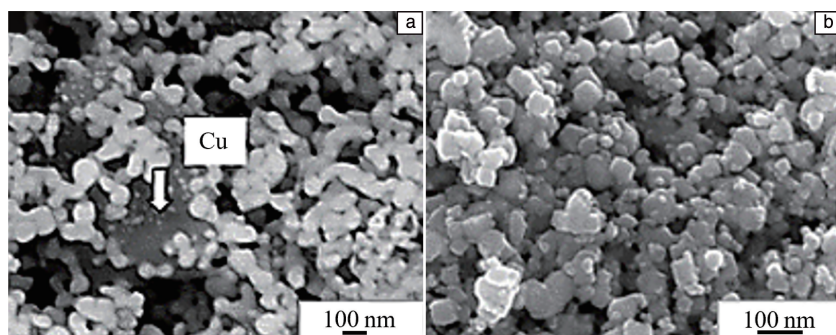
Fig. 3 Morphology of W-CuO powders after ball milling for different time<sup>[19]</sup>: (a) 1 h, (b) 8 h, (c) 20 h, (d) 30 h

和 CuO 粉体为原料制备 W-15Cu 纳米复合粉体的过程中, 球磨 20 h 后粉体和氢还原后的粉体晶粒尺寸均为 30 ~ 40 nm, 还原后的粉体由 W 和 Cu 颗粒均匀组成; 相同烧结条件下, 以 W 和 CuO 粉体为原料制备的复合材料中的 W 晶粒略大于以  $WO_3$  和 CuO 为原料的。

### 2.1.3 以 $WO_3$ 和 CuO 粉体为原料

Ryu 等<sup>[22]</sup>研究了球磨时间对以  $WO_3$  和 CuO 混合粉体为原料制备的 W-Cu 复合粉体结构特征的影响。图 4 为  $WO_3$  和 CuO 粉体的 FE-SEM 照片,  $WO_3$  由针状超细初

生粒子团块组成, CuO 由微米级均匀颗粒组成。图 5 为混合粉体分别球磨 1 和 10 h 后在 800 °C 和  $H_2$  气氛下还原得到的 W-Cu 复合粉体形貌照片。球磨 1 h, W 和 Cu 粉体容易区分, 图中白色区域对应 W 颗粒, 灰色区域对应 Cu 颗粒, 部分 W 纳米颗粒附着在 Cu 颗粒表面; 球磨 10 h, W-Cu 纳米复合粉体形状均匀, 平均粒径约为 50 nm。Duan 等<sup>[23]</sup>采用高浓度湿法球磨工艺结合共还原法制备了 W-20Cu 超细复合粉体, 发现最佳球磨时间为 5 h, 此时  $WO_3$  和 CuO 混合粉体粒度约为 390 nm, 基本达到细化-

图 4 WO<sub>3</sub>(a) 和 CuO(b) 粉体的 FE-SEM 照片<sup>[22]</sup>Fig. 4 FE-SEM images of WO<sub>3</sub>(a) and CuO (b) powder<sup>[22]</sup>图 5 混合粉体球磨不同时间后经 800 ℃、H<sub>2</sub> 气氛下还原得到的 W-Cu 复合粉体形貌<sup>[22]</sup>: (a) 1 h, (b) 10 hFig. 5 Morphology of W-Cu composite powder obtained by H<sub>2</sub> reduction at 800 ℃ after mixed powder ball milling for different time<sup>[22]</sup>: (a) 1 h, (b) 10 h

团聚-生长的动力学平衡,继续增加球磨时间,粉体粒度和形貌无明显变化;高浓度湿球磨还原 5 h 后的 W-Cu 复合粉体分散均匀,呈明显的球形,粒度约为 680 nm,相对密度约为 99.3%。

以金属+氧化物粉体或纯氧化物粉体为原料,均需氢还原后才能得到 W-Cu 纳米粉体。原料粉体颗粒团聚严重、粒径分布广泛时,烧结后的产物晶粒尺寸会异常增大到微米级,降低复合材料力学性能。当 W 粉为纳米准球形,纯度较高时,不仅能减少 CuO 还原过程,提高还原后复合粉体纯度,还能有效抑制 W-Cu 压坯晶粒长大,制备的复合材料硬度也比以不规则颗粒为起始原料制备的复合材料高 17% 左右<sup>[21, 24]</sup>。在还原过程中,还原温度对还原速度、产物含氧量、产物形貌和粒度均有影响。随还原温度的升高,还原速度加快, W-Cu 粉体混合物团簇现象明显,尺寸增大,还原温度越高,产物含氧量越低、粒度越大<sup>[25, 26]</sup>。

W-Cu 粉体机械合金化设备和工艺流程简单,有利于产业化操作,同时产品烧结性能好、成本低。但长时间球磨易引入杂质元素,导致复合材料导电、导热性能降低,增加加工硬化程度,能耗较大<sup>[27]</sup>。

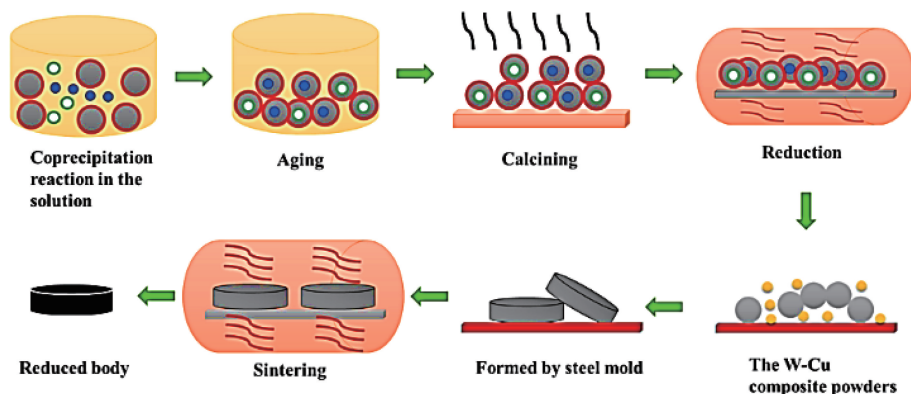
## 2.2 化学共沉淀法

化学共沉淀法能够制备含多种金属元素的超细纳米

复合粉体,通常是将不同化学成分的物质在溶液状态下混合均匀,随后加入沉淀剂,得到前驱体沉淀物,再通过干燥、煅烧、还原等手段获得最终产物。制备 W-Cu 复合粉体,配置含 W 元素和 Cu 元素的水溶液时,一般以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、AMT、APT 为 W 源,以 CuCl<sub>4</sub>、CuSO<sub>4</sub> 等为 Cu 源<sup>[11]</sup>。常见的化学共沉淀和还原烧结的实验过程见图 6<sup>[28]</sup>。

采用化学共沉淀法制备 W-Cu 复合粉体过程中,需加入氨水调节溶液 pH, pH 影响粉体分散性、粒径大小、分布和沉淀机制。Zhen 等<sup>[28]</sup>的研究结果表明,随溶液 pH 值增加,前驱体粒径逐渐增大; pH 值为 4 时,粉体粒度分布均匀、分散性好; pH 值为 5~6 时,粉体团聚现象严重,原因是溶液 pH 值的增加使羟基和羧基数量增加,增加的基团吸附在粉体表面,使纳米颗粒团聚在一起,形成更大的团聚体。Hashempour 等<sup>[29]</sup>在不同 pH 条件下制备了 W-25Cu 复合粉体。结果表明,在低、中 pH 条件下,沉淀的主要机制是简单离子置换,沉淀物以较大的团聚体形式存在,最终的 W 和 Cu 颗粒平均粒径较大;高 pH 条件下,沉淀物以较小的棉花状团块形式存在,沉淀机制为四胺双水铜(II)的配体交换,最终的 W 和 Cu 颗粒细小分散。

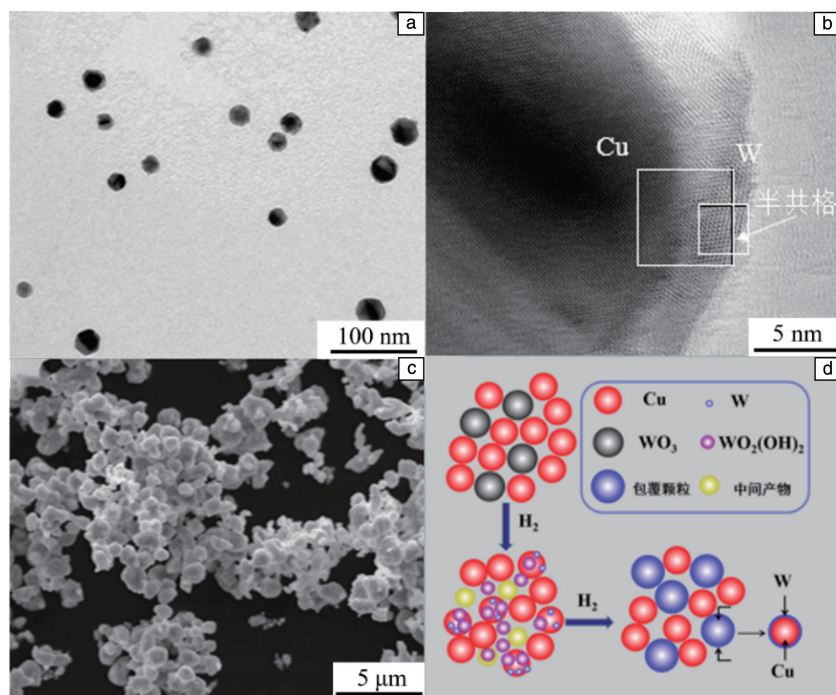


图6 化学共沉淀和还原烧结制备 W-Cu 复合材料的实验过程示意图<sup>[28]</sup>Fig. 6 Schematic diagram of experimental process of chemical coprecipitation, reduction and sintering for preparing W-Cu composites<sup>[28]</sup>

在制备 W-Cu 复合粉体过程中,若加入微量元素,会对粉体颗粒尺寸和材料相对密度产生影响。Azar 等<sup>[30]</sup>在制备 W-Cu 复合粉体时加入了 Ag 元素,还原产物 W-20Cu、W-10Cu-10Ag、W-20Ag 形态均呈多边形,部分聚集,其中 W-Cu 复合粉体颗粒尺寸最小,说明 Ag 元素的加入能够增大粉体尺寸。在所有烧结温度下, W-Cu-Ag 样品相对密度最大,达 99.6%, W-Ag 样品相对密度最小,达 95.9%,这一结果与 Ag 元素的加入降低液相点, W 颗粒对 Ag 的润湿性较差,阻碍 W-Ag 复合材料中粒子

重排有关。

目前国内外采用化学共沉淀法制备的 W-Cu 复合粉体含 Cu 量基本在 50% 以下,这不利于高品质 W-Cu 合金的研发。对此作者课题组<sup>[31, 32]</sup>采用化学共沉淀法制备了 W-(70-90)Cu 纳米复合粉体。W 在 Cu 晶粒上形核、长大,形成了粒径为 35 nm 的 W 包覆 Cu 结构。800 °C 还原 1 h 得到的粉体呈近球状,粒径细小、粒度均匀、成分均匀,如图 7 所示<sup>[31]</sup>。高 Cu 复合粉体的成功制备为开发高性能 W-Cu 合金奠定了基础。

图7 共沉淀法制备 W 包覆 Cu 纳米复合粉体<sup>[31]</sup>: (a) 复合粉体 TEM 照片, (b) 复合粉体包覆结构 TEM 照片, (c) 复合粉体 SEM 照片, (d) 复合粉体包覆结构形成机理Fig. 7 W-coated Cu nanocomposite powder prepared by coprecipitation method<sup>[31]</sup>: (a) TEM image of composite powder, (b) TEM image of composite powder coating structure, (c) SEM image of composite powders, (d) formation mechanism of composite powder coating structure



采用化学共沉淀法制备的 W-Cu 复合粉体具有良好的沉积分散性,且晶粒尺寸分布均匀,粉体纯度高,杂质较少,具有高的烧结活性和致密化程度。与传统产品相比,其热导率、导电性、抗弯强度和硬度都有大幅度提高。但部分制备工艺流程较复杂,易造成环境水污染,此种制备 W-Cu 纳米复合粉体的方法仍处于实验室阶段<sup>[33]</sup>。因此,化学共沉淀法制备 W-Cu 纳米复合粉体的工艺流程优化、减少环境污染、实现产业化操作是国内学者未来的研究方向。同时,有关化学共沉淀法结合添加元素制备 W-Cu 纳米复合粉体的研究较少,也可作为日后研究内容之一。

### 2.3 水热合成-共还原法

水热法又称热液法,属于液相化学法范畴。水热法是将所需反应物按照一定比例配制成溶液,然后放入反应釜中,在高温高压环境下进行一系列化学反应的方法<sup>[34]</sup>。高温高压环境可使反应物充分溶解、成核和结晶,在制备纳米级 W-Cu 复合粉体方面有很大优势。

陈燕舞等<sup>[35]</sup>采用水热反应制备的氧化物粉体在  $H_2$  气氛、800 °C 还原温度条件下,还原产物有 W、Cu 和少量  $WO_3$  还原不充分得到的  $WO_2$ ,粒径在 20~60 nm 之间,形状呈 W 包覆 Cu 的近球形结构。作者课题组<sup>[36-41]</sup>在该

方面也有颇多研究,制备了系列 W-Cu 纳米复合粉体。以  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  或  $H_{28}N_6O_{41}W_{12}$  为 W 源,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  为 Cu 源, Cu 含量在 20%~30%。W-20Cu 和 W-25.8Cu 复合粉体粒度约为 70 nm, W-25Cu 和 W-30Cu 复合粉体颗粒尺寸介于 100~200 nm。其中 W-25Cu 前驱体产物为椭球形  $CuWO_4 \cdot 2H_2O$ ,两段还原产物为纯 W-Cu 粉体,分散性良好,形貌介于球形 Cu 相和立方形 W 相中间; Cu 颗粒尺寸为 20~30 nm,附着于 W 相表面,起钉扎作用,抑制 W 颗粒长大,见图 8<sup>[39]</sup>。

此外作者课题组<sup>[34, 42-44]</sup>还研究了掺杂稀土氧化物对 W-Cu 复合粉体的影响。稀土元素可起到活化、催化作用,能大幅度降低水热产物分解温度。同时,稀土元素能减缓还原反应,阻止粉体颗粒长大,使 W-Cu 复合粉体粒径变小,分散性更好。如图 9 所示,制备的 W-25Cu-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氢还原后得到 W 和 Cu 粉体粒径为 15~30 nm 的球形颗粒,粒径为 5 nm 左右的细小 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒吸附在 W-Cu 基体表面,起粘结剂作用<sup>[44]</sup>。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂 W-70Cu 粉体大小均匀,呈球形或类球形,随 La 掺杂量增加,粉体粒径呈先减小后增大的趋势,当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 2.0% 时,晶粒细化最明显,见图 10<sup>[43]</sup>。

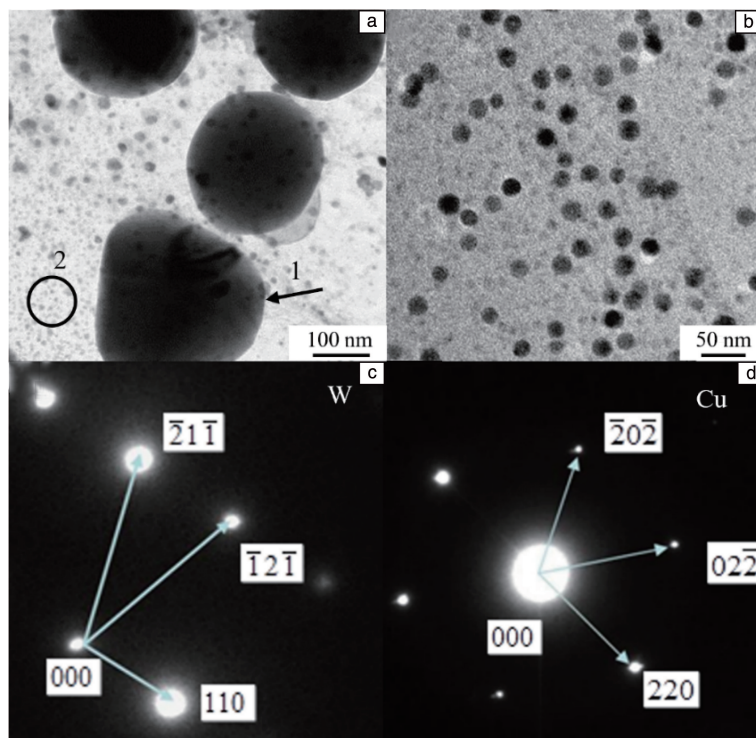


图 8 两段还原所得 W-Cu 复合粉体<sup>[39]</sup>: (a) W-Cu 复合粉体 TEM 照片, (b) 图 8a 中点 2 的放大 TEM 照片, (c) 图 8a 中点 1 处的衍射图, (d) 图 8a 中点 2 处的衍射图

Fig. 8 TEM image and diffraction pattern of W-Cu composite powders obtained with two-step reduction<sup>[39]</sup>: (a) TEM image of W-Cu composite powder, (b) enlarged TEM image of spot 2 in fig. 8a, (c) diffraction pattern of spot 1 in fig. 8a, (d) diffraction pattern of spot 2 in fig. 8a

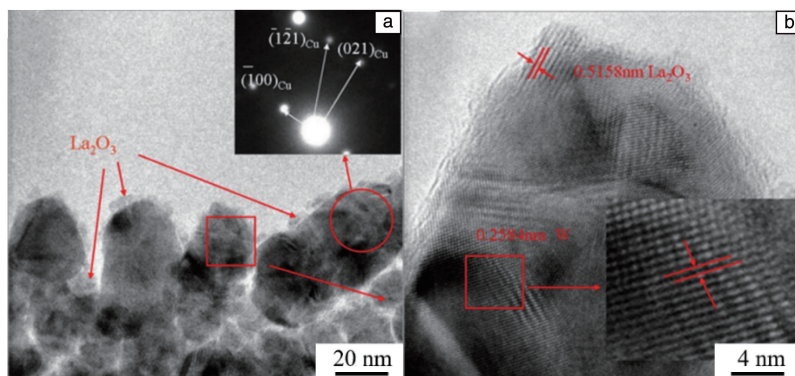


图9  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂 W-25Cu 还原粉体的 TEM(a) 和 HRTEM(b) 照片<sup>[44]</sup>

Fig. 9 TEM (a) and HRTEM (b) images of  $\text{La}_2\text{O}_3$  doped W-25Cu reduced powder<sup>[44]</sup>

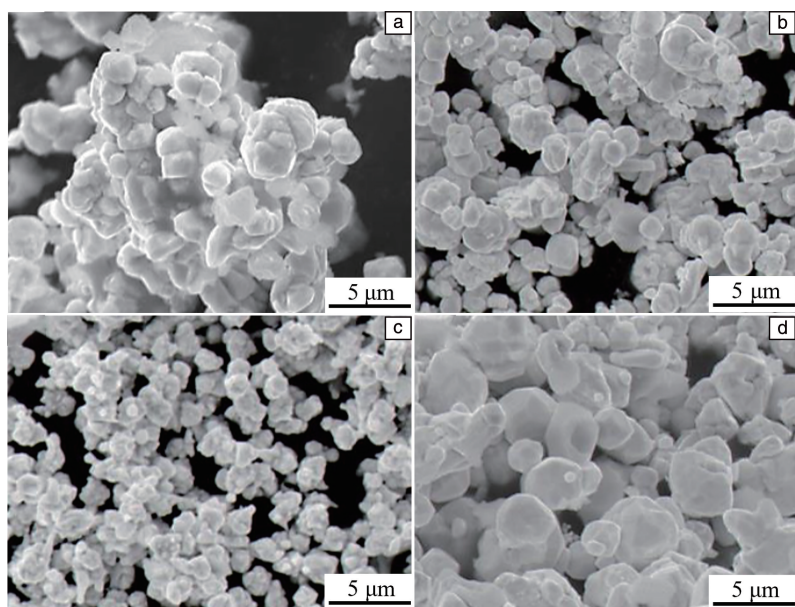


图10 掺杂不同含量稀土元素 W-Cu 复合粉体的 SEM 照片<sup>[43]</sup>: (a) 0%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (b) 1.0%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (c) 2.0%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (d) 3.0%  $\text{La}_2\text{O}_3$

Fig. 10 SEM images of W-Cu composite powders with different contents of rare earth elements<sup>[43]</sup>: (a) without  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (b) 1.0%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (c) 2.0%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (d) 3.0%  $\text{La}_2\text{O}_3$

水热合成法制备的 W-Cu 纳米粉体粒径细小, 成分均匀, 纯度、密度高, 能进一步制备出高致密度、高导电、高导热性能的 W-Cu 合金, 反应条件易于控制, 能耗低, 且能够减少环境污染<sup>[45]</sup>。缺点是水热反应时间长, 效率较低, 需带压反应釜操作, 有一定危险性。相较国外相关研究, 国内采用该方法制备 W-Cu 粉体的工艺较多, 走在世界前沿, 具有领先性。

#### 2.4 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将含有 Cu 元素和 W 元素的晶体按一定比例配制成水溶液, 加入适量表面活性剂调节溶液 pH 值得到溶胶体, 随后将前驱体溶胶喷入高温介质中得到干燥的前驱体粒子, 之后再通过煅烧、还原得到超细 W-Cu 复合粉体。该方法可以实现 W 和 Cu 分子级更均匀的混合,

能够实现前驱体粉体的工业化制备。喷雾干燥法一般分 2 个阶段: 粒子的形成和液滴干燥, 详细流程见图 11<sup>[46]</sup>。

早期中南大学范景莲课题组<sup>[47-50]</sup>制备了一系列 W-Cu 复合粉体。还原后的 W-10Cu 粉体粒径在 30~60 nm; W-20Cu 粉体平均粒径在 200 nm 左右; W-30Cu、W-40Cu 和 W-50Cu 粉体分别呈角状、树枝状和球状, 3 种粉体还原后粒度均小于 100 nm; 制备的 W-Cu 复合粉体具有高的烧结特性, 经低于常规烧结温度烧结后粉体相对密度可达 98% 以上, 且相对密度随烧结温度升高呈先增大后降低的趋势。Yoon 等<sup>[51]</sup>采用喷雾干燥法制备的 W-20Cu 氧化物粉体由粒径为 10~50  $\mu\text{m}$ 、中空结构的球形团块组成(图 12a), 还原后的 W-Cu 团聚体由粒径小于 200 nm 的 W-Cu 颗粒组成(图 12b), 结合 XRD 分析得到该团聚



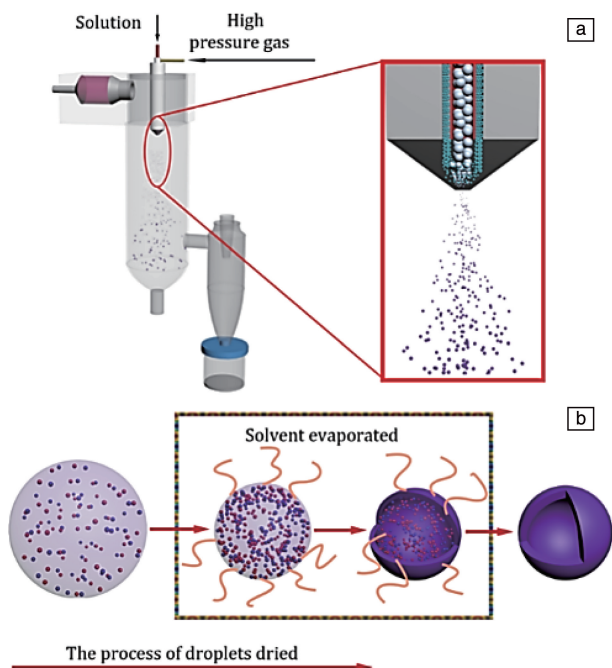


图 11 喷雾干燥工艺示意图<sup>[46]</sup>: (a) 粒子形成过程, (b) 液滴干燥过程

Fig. 11 Schematic diagram of spray drying process<sup>[46]</sup>: (a) particle formation process, (b) droplet drying process

体中 W 颗粒平均粒径达 35 nm, 且复合粉体中含少量  $WO_2$ ,  $WO_2$  能破坏复合粉体的液相烧结, 降低复合粉体

的烧结密度。

近几年国内外研究人员采用喷雾干燥法制备 W-Cu 纳米复合粉体的研究较少, 且早期已制备的粉体含铜量都较低 ( $\leq 50\%$ )。对此, 李秀清课题组<sup>[52, 53]</sup>采用喷雾干燥、煅烧和两段氢还原制备了系列高铜含量 (100%, 90%, 80%, 70%), 且具有纳米 W 包覆 Cu 颗粒结构的 W-Cu 复合粉体。经 500 °C 煅烧后还原得到的 W-90Cu、W-80Cu 和 W-70Cu 复合粉体的粒径分别为 9.309, 8.440 和 6.290  $\mu\text{m}$ , 较纯铜粉体粒径 (15.648  $\mu\text{m}$ ) 分别降低了 40.51%, 46.06% 和 59.80%。随着 Cu 含量减少, 被 W 包覆的 Cu 颗粒逐渐致密, 呈由球状向片状生长的趋势。同时他们还研究了 Cu 含量为 80% 的 W-Cu 复合材料的热变形行为, 揭示了 W 粒子的强化机理。

喷雾干燥法工艺简单, 易于控制, 复杂成分也可一步完成从溶液到粉体的配制, 且不容易引入杂质, 制备的粉体成分均匀、致密度高, 能制备大量粉末, 适合于批量生产。但需要特殊的喷雾设备, 投资较大, 成本高。目前国内外学者的相关研究集中于 Cu 含量较低的 W-Cu 粉体制备, 粉体颗粒尺寸呈纳米级别, 成分均匀。有课题组采用喷雾干燥法制备高 Cu 含量的 W-Cu 粉体, 但粉体粒径普遍较大, 较纯铜粉体粒径降低不多, 需进一步改进优化工艺流程, 以制备高 Cu 含量、粒径细小的 W-Cu 纳米复合粉体, 从而开发高性能 W-Cu 合金。

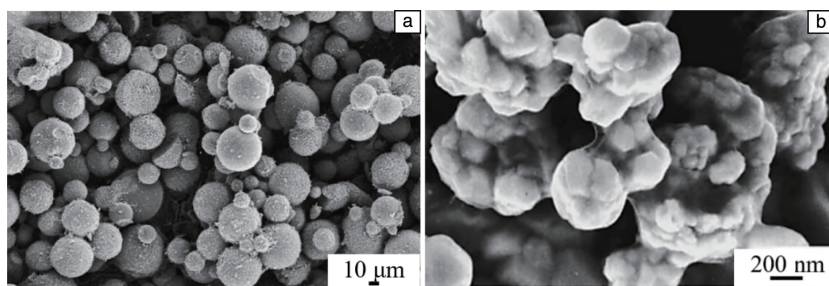


图 12 喷雾干燥法制备的 W-20Cu 混合氧化物粉体 (a) 和还原后 W-Cu 复合粉体 (b) 的 SEM 照片<sup>[51]</sup>

Fig. 12 SEM images of W-20Cu mixed oxide powder by spray drying process (a) and reduced W-Cu composite powder (b)<sup>[51]</sup>

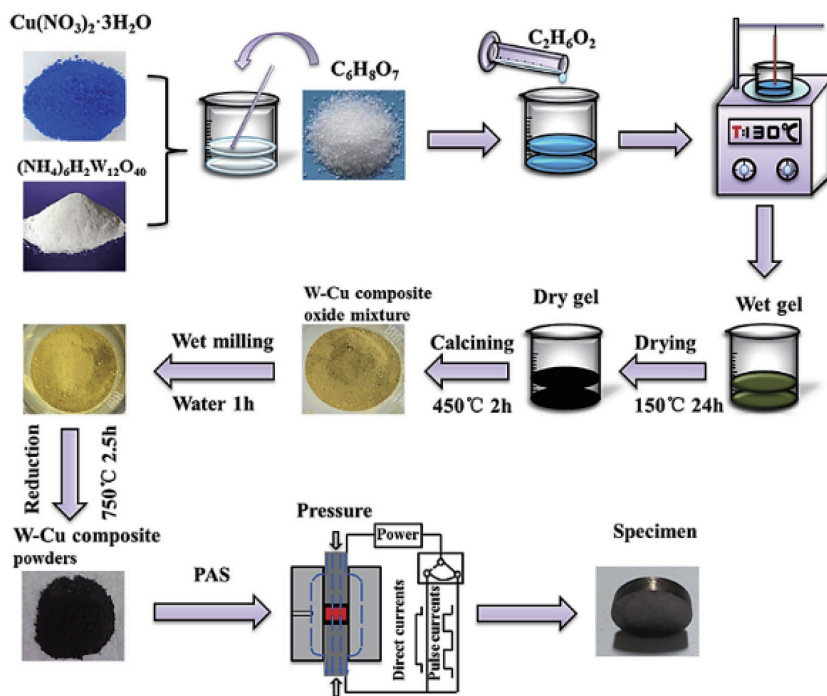
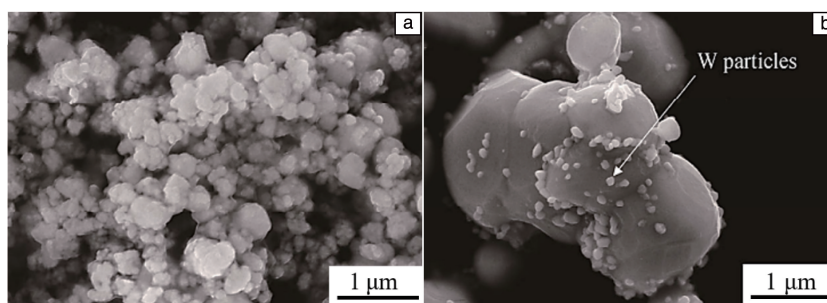
## 2.5 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法属于湿化学法, 将容易水解的 W 和 Cu 金属化合物放入特定溶剂中与水或其他化学物质发生反应, 经水解或缩聚逐渐胶凝化, 形成前驱体, 再经干燥、煅烧、还原等后处理得到 W-Cu 纳米粉体。溶胶-凝胶过程会产生 2 种基本反应, 分别是水解反应和聚合反应<sup>[54, 55]</sup>。

Guo 等<sup>[56]</sup>以  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为原料、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  和  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  为螯合剂, 采用溶胶-凝胶法成功制备了 W-30Cu 纳米复合粉体, 具体工艺流程见图 13。该纳米复合粉体由形态不规则、粒径小于 150 nm 的超细颗粒组成, 成分为纯 W、纯 Cu, 且两者分布均匀, 无严

重团聚。桂和仁等<sup>[57]</sup>采用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备的 W-Cu 纳米粉体前驱体由  $\text{WO}_3$ 、CuO 和  $\text{CuWO}_4$  组成, 还原产物呈 W 包覆 Cu 结构, 粒度在 3.5~7.1  $\mu\text{m}$ , W 和 Cu 颗粒尺寸为 23~42 nm。Lu 等<sup>[58]</sup>采用溶胶-凝胶法制备的 W-90Cu 混合氧化物粉体为尺寸小于 200 nm 的粉体的团聚 (图 14a),  $\text{H}_2$  还原后, W 颗粒分散在 Cu 颗粒表面, 尺寸约为 100 nm (图 14b); W 含量为 6% 的复合粉体烧结后综合性能最好, 抗拉强度达 310 MPa, 屈服强度达 238 MPa。Zhou 等<sup>[59]</sup>制备的 W-15Cu 氧化物颗粒团聚严重, 尺寸在 200~500 nm, 经 750 °C 还原 2 h 后, 粉体粒度在 100~400 nm, 形状呈类球形; 当烧结温度低于 Cu



图 13 溶胶-凝胶法制备 W-Cu 纳米复合粉体<sup>[56]</sup>Fig. 13 Preparation of W-Cu nanocomposite powder by sol-gel method<sup>[56]</sup>图 14 溶胶-凝胶法制备的 W-90Cu 混合氧化物粉体(a)和还原后 W-Cu 复合粉体(b)的 SEM 照片<sup>[58]</sup>Fig. 14 SEM images of W-90Cu mixed oxide powder by sol-gel method (a) and reduced W-Cu composite powder (b)<sup>[58]</sup>

熔点时,致密化通过固相扩散实现,样品相对密度仅为 88.1%;当烧结温度高于 Cu 熔点时,烧结机制转化为 W 颗粒重排,样品相对密度可达 97.2%。

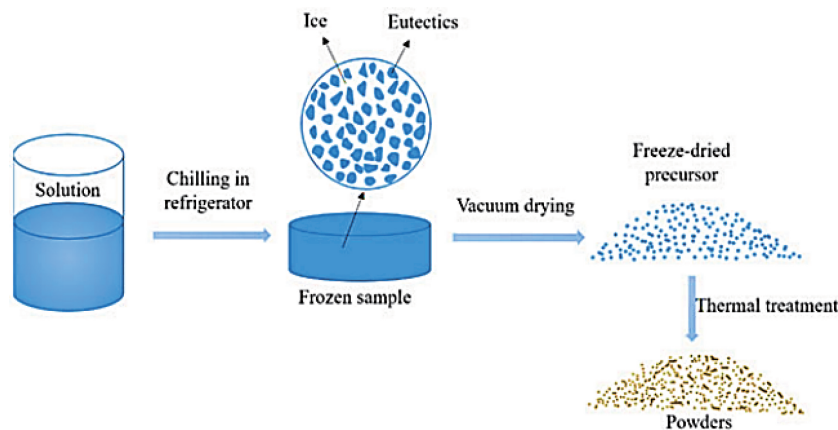
和传统烧结法相比,以溶胶-凝胶法为代表的湿化学合成法制备的粉体粒度小、纯度高、均匀性好,且生产设备简单、反应温度低、过程易于控制,是合成具有理想均匀性的超细 W-Cu 粉体的有效方法。但该方法存在生产成本低、处理时间长,制品中会残留碳元素,导致制品易开裂,制备工艺复杂,批量生产困难等缺点。因此,优化工艺流程、缩短制备周期、降低成本、研发可批量生产的设备是溶胶-凝胶法可广泛应用于制备纳米粉体的潜在研究方向<sup>[60]</sup>。国外采用此方法制备 W-Cu 纳米粉体的研究较少,国内利用溶胶-凝胶法制备 W-Cu 纳米粉体的技术走在世界前沿,能

为相关领域技术研究提供参考。

## 2.6 冷冻-干燥法

冷冻-干燥属于低温合成法,是将所需要的粉体原料按一定比例配制成混合溶液,冻结为固态后置于真空干燥箱中,通过抽真空、供热使水分从固态直接升华为气态,并通过真空系统将水汽排出,最终获得干燥成分的制备方法。冻结方式有-55℃直接冷冻、抽真空快速冷冻和液氮急速冷冻<sup>[61]</sup>。目前,该工艺是合成精细陶瓷、催化剂、超细晶合金等粉体的有效方法,合成工艺见图 15<sup>[62]</sup>,该方法制备的粉体具有形状规则、均匀细小、化学纯度高、烧结温度低、重复性好等优点。

近年来,相关学者将冷冻-干燥法应用于 W-Cu 粉体制备。国外采用该方法制备 W-Cu 纳米粉体的相关研究较少,国内早期北京工业大学席晓丽课题组对冷冻-干燥

图 15 冷冻-干燥法制备粉体工艺示意图<sup>[62]</sup>Fig. 15 Schematic diagram of powder preparation by freeze-drying<sup>[62]</sup>

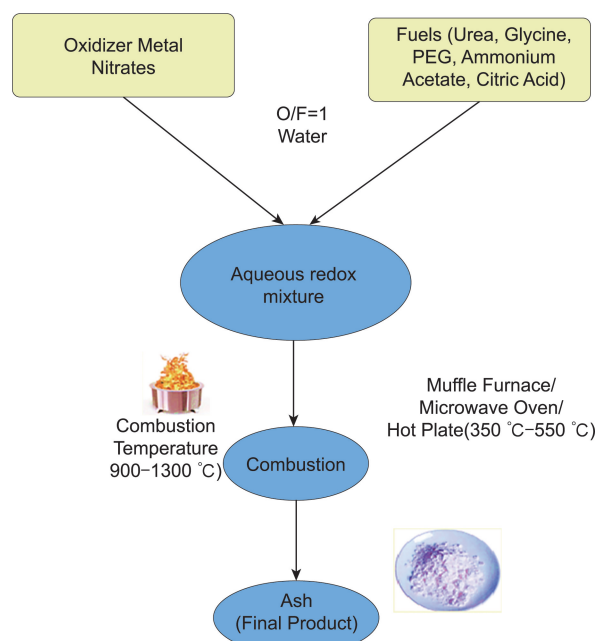
法制备 W-Cu 纳米粉体进行了研究。该课题组<sup>[63, 64]</sup>以液氮为低温介质,通过真空干燥和热分解还原成功制备了系列 W-Cu 超细纳米粉体。冻干前驱体为含钨酸盐、硫酸盐、结晶水和氨的无定形物质;两段还原过程分别为 400 °C 还原 2 h、700 °C 还原 2 h,制备的粉体粒度为 10~20 nm。此外,聂祚仁等<sup>[65]</sup>发明了一种冷冻制备 W-Cu 复合粉体的方法,该方法能够有效避免成分偏析,可获得非晶、成分均匀、粒径细小的粉体。所得粉体粒径为 25~43 nm, W 元素占比为 60%~95%, Cu 元素占比为 5%~40%。陈颖等<sup>[66]</sup>发明了一种掺杂稀土元素的 W-Cu 复合粉体的制备方法,当稀土与 W 粉体质量比为 0.1:1, W 和 Cu 粉体质量比为 1:10 时,制备的粉体粒度最小,尺寸在 50~150 nm;3 种元素均匀分布,无团聚现象;还原后的稀土 W-Cu 复合粉体纯度 $\geq 99.7\%$ 。

冷冻-干燥法制备 W-Cu 纳米粉体存在工艺复杂、周期长、能耗大、设备投资成本高等缺点。因此,研制节能高效、适用于产业化操作的相关设备可作为该领域将来的研究方向<sup>[67]</sup>。

## 2.7 燃烧法

燃烧法又称自蔓延高温合成法,是将所需金属盐的饱和水溶液和一定量的有机燃料煮沸,直到混合物被点燃并发生燃烧反应,形成干燥、结晶、细小颗粒的氧化物粉末,随后经氢还原获得目标纳米粉体,溶液燃烧合成过程见图 16<sup>[68]</sup>。燃烧法已成为纳米级粉体、薄膜等形式氧化物、金属间化合物等材料流行的快速制备方法,具有设备工艺简单,周期短,效率高,消耗能量低,制备的粉体分散性好、纯度高等优点<sup>[69]</sup>。国外学者对采用燃烧法制备 Cu-Mo 和 Cu 等纳米粉体有相关研究,但具体采用该方法制备 W-Cu 粉体的研究较少,而国内多个课题组采用此法制备了 W-Cu 纳米粉体。

燃烧法制备的 W-Cu 纳米粉体粒度为 50~300 nm,

图 16 溶液燃烧合成过程示意图<sup>[68]</sup>Fig. 16 Schematic diagram of the solution combustion synthesis process<sup>[68]</sup>

形状呈近球形。还原反应不充分时,产物有  $\text{WO}_2$  存在,还原反应充分时,产物完全由 W 和 Cu 相组成。万磊<sup>[70]</sup>研究表明,当还原温度高于 700 °C,还原反应充分进行,还原的复合粉体粒径分布较窄,颗粒尺寸约为 200 nm,形状类似于圆球形。许龙山等<sup>[71]</sup>发明了一种低温燃烧制备超细 W-Cu 纳米粉体的方法,燃烧温度为 100~300 °C。该方法对提高 W 和 Cu 结晶速率及减少相分离有较大优势,制备的粉体粒度约为 300 nm,氧含量低,分布均匀,纯度高,流动性能与压制性能优异,可用于制备形状复杂的零件。Zhu 等<sup>[72]</sup>采用溶液燃烧结合氢还原工艺制备了 W-30Cu 复合粉体,粉体颗粒呈球形,粒度约为 80 nm。同时还研究了燃料种类对粉体制备过程的影响,

随燃料中甘氨酸含量的增加, 燃烧温度升高, 产生更多气体, 燃烧反应剧烈; 甘氨酸添加量过多, 反应不充分, 产物团聚现象严重; 当金属离子与甘氨酸质量比为 1:1.5 时, 燃烧产物平均颗粒尺寸最小, 比表面积最大。溶液燃烧法制备的粉体烧结性能高于固体燃烧法<sup>[73]</sup>。

燃烧法对制备材料形态均匀性的控制性较低, 制备过程中会产生对环境有害的气体, 且燃烧反应可控性低, 有一定危险。因此, 采用该方法制备均匀、规则、非团聚的纳米结构, 防止或减少反应过程中有害气体产生是一项紧迫且具有挑战性的任务。

## 2.8 其他制备方法

除以上介绍的制备方法外, 化学镀、氮化-脱氮等方法也能制备出 W-Cu 纳米复合粉体, 且每种制备方法各有优缺点。

化学镀法主要是在 W 粉表面化学镀 Cu, 镀 Cu 前需对 W 颗粒进行活化处理, 使 W 粉表面具有一定催化活性。通过精确控制化学镀液的成分和加工参数可实现对复合粉体颗粒微观结构和尺寸的精确控制, 制备的粉体呈 Cu 包覆 W 的胞状结构, 分散性较好、纯度较高。采用该粉体制备的材料抗腐蚀性、耐磨性和延展性较好, 且制备工艺设备简单, 成本低。缺点是化学镀 W 粉表面 Cu 的厚度较薄, 难以制备更细的纳米颗粒和 Cu 含量较高的复合粉体, 制备时易产生废液, 对环境造成一定污染, 同时易出现涂层不均匀、粗糙、气密性差等情况。对此, 开发设备使得废液循环再利用, 优化工艺改善涂层质量均可作为该方法将来的发展方向<sup>[74, 75]</sup>。

Li 等<sup>[76]</sup>采用化学镀结合低温热压烧结工艺成功制备

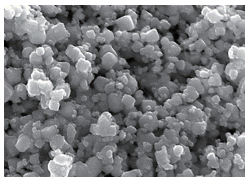
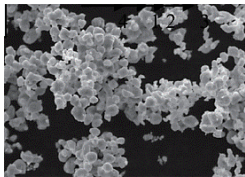
Ag 含量为 0%~2.5% 的 W-20Cu 复合粉体。化学镀后 W 粉表面存在致密均匀的 Cu 层, 加入的 Ag 颗粒分布在 W-20Cu 粉体表面。随着 Ag 含量增加, 复合材料相对密度、导电率、维氏硬度和抗弯强度不断增加, Ag 含量为 2% 时达到最大值。Shanaghi 等<sup>[77]</sup>系统评估了化学镀 Cu 主要参数对制备的 W-Cu 纳米复合粉体相行为、形貌、力学性能的影响。在 NaOH 浓度为  $14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、持续时间为 90 min 时, Cu 沉积速率最高, 且镀层均匀。化学镀前 W 粉的预活化是通过增加缺陷密度和 Cu 相生长成核位点提高了沉积 Cu 层的数量。

氮化-脱氮方法制备的 W-Cu 复合粉体呈球形, 平均粒度在 30~100 nm。与常规氢还原相比, 该方法优点是能够减少粉体团聚现象, 缺点是不适合制备高 Cu 含量 ( $\geq 50\%$ ) 复合粉体。Wei 等<sup>[78]</sup>在氮化温度达到  $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、脱氮温度达到  $875 \text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 制备了平均粒度为 90.19 nm 的球形 W-Cu 复合粉体。该复合材料的相对密度和维氏硬度分别达到 98.2% 和 258.7。Chu 等<sup>[79]</sup>采用柠檬酸辅助燃烧-氮化-脱氮制备了粒径 30~50 nm 的 W-Cu 复合粉体, 并研究了柠檬酸对氮化-脱氮反应的影响。柠檬酸能减小燃烧产物的颗粒尺寸, 加速反应速率, 柠檬酸含量为  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 燃烧现象温和, 氮化产物反应活性高, 经烧结后产物相对密度达 98.8%; 不添加柠檬酸合成的燃烧产物氮化-脱氮反应进行不完全。

W-Cu 纳米复合粉体的制备方法众多, 见表 1。实际生产中, 可根据不同工况对 W-Cu 复合材料的性能要求, 选择合适的粉体制备方法, 以制得满足要求、性能优良的复合材料。

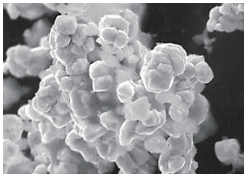
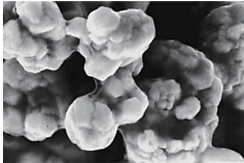

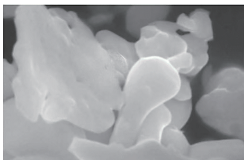
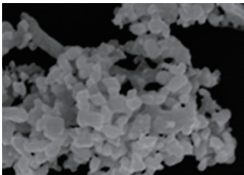
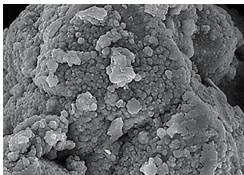
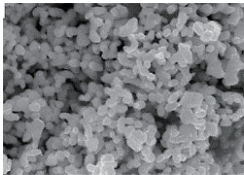
表 1 W-Cu 复合粉体的不同制备方法

Table 1 Different preparation methods of W-Cu composite powder

Preparation method	Cu content, $w / \%$	Powder particle size	Particle morphology	Advantages	Disadvantages	Ref.
Mechanical alloying	15~25	<700 nm		The equipment and process are simple, which is conducive to industrial operation	It is easy to introduce impurity elements, which reduces the conductivity and thermal conductivity of the material	[22]
Chemical coprecipitation	20~90	<70 nm		The powder has good deposition dispersion. The grain size distribution is uniform and the chemical purity is high	Part of the preparation process is complex, and is limited by the environmental pollution	[31]



续表

Preparation method	Cu content, <i>w</i> / %	Powder particle size	Particle morphology	Advantages	Disadvantages	Ref.
Hydrothermal method	10~70	≤200 nm		Nano-powders have fine grains and high purity. The process has low energy consumption and can reduce environmental pollution	The process has a long cycle, low efficiency, and needs to be operated in a pressurized reactor, which is dangerous	[43]
Spray drying	10~90	<10 μm		The prepared powder has uniform composition and fine particles. It is not easy to introduce impurities in the preparation process. The preparation process is suitable for mass production	The spray equipment of this process is special, the investment is large and the cost is high	[51]
Sol-gel	10~90	<7 μm		The powder prepared by this process has small particle size and good uniformity. The reaction temperature is low, the process is easy to control, and the production equipment is simple	The process has long cycle and high cost. The preparation process is complex and the mass production is difficult	[58]
Freeze-drying	5~40	30~500 nm		The powder has regular shape, uniform and fine, high purity and good repeatability	The process is complex, the cycle is long, the energy consumption is large, and there is high equipment investment cost	[65]
Combustion method	10~30	50~300 nm		The powder prepared by this process has good dispersion and high purity. The process has short cycle, low energy consumption and high efficiency	The control of shape uniformity of manufacturing materials is difficult. The preparation process will produce harmful gases and pollute the environment	[56]
Chemical plating	10~30	—		It can accurately control the microstructure and size of the powder particles. The powder dispersion is good. The process and equipment are simple and the cost is low	It is difficult to prepare ultrafine nanoparticles and high copper content composite powders. Waste liquid will be produced in the preparation process, which will pollute the environment	[77]
Nitriding denitrification	10~40	<100 nm		This process can limit powder agglomeration	It is not suitable for preparing composite powders with high copper content	[78]

3 结 语

W-Cu 复合材料结合了 W 和 Cu 金属各自的优良性

能, 具有良好的高温强度、延展性、抗电弧烧结性、耐高温氧化, 低膨胀系数等特点, 广泛应用于机械加工、国防工业、航空航天、电子信息、军事等领域。以超细

纳米 W-Cu 复合粉体为原材料, 是制备出性能优越的 W-Cu 复合材料的主要途径之一, 目前国内外学者对制备 W-Cu 纳米复合粉体做了较多研究, 并取得了一定的成果, 但同时也面临着新的问题和挑战。

(1) W-Cu 纳米粉体具有大的比表面积和表面能, 粒子与粒子之间容易发生团聚, 使得粉体粒径尺寸变大, 从而失去纳米粉体具备的功能, 降低复合材料的综合性能。因此, 如何提高 W-Cu 超细粉体的分散性和均匀性是今后迫切需要解决的问题之一。

(2) 当前, 无论是实验室还是大规模生产, 大多数 W-Cu 纳米复合粉体都是以 W 为主要组元(含 Cu 量  $\leq 50\%$ ), 制备的复合材料导热、导电性能受到限制。因此研究开发高 Cu 含量( $\geq 50\%$ ) W-Cu 纳米复合粉体的制备方法可作为今后研发的重点方向之一。

(3) 目前, 多种制备 W-Cu 纳米粉体的工艺存在周期长、产量小、成本高等缺点, 只适用于实验室中小规模生产, 不适用于工业化应用。因此为满足大规模产业化需求, 迫切需要研究开发短流程、高效率、低成本的 W-Cu 纳米复合粉体制备方法。

(4) 设计和制备出各种形貌、粒度、性能的 W-Cu 纳米粉体, 能够满足不同工况对 W-Cu 复合材料性能的需求, 进一步保证产品具有高的可靠性和重复性, 可作为今后 W-Cu 纳米复合粉体制备的目标之一。

## 参考文献 References

- [1] 宫鑫, 任帅, 李黎. 广东电力[J], 2019, 32(5): 87-98.  
GONG X, REN S, LI L. Guangdong Electric Power[J], 2019, 32(5): 87-98.
- [2] 林基辉, 张腾, 温亚辉, 等. 兵器材料科学与工程[J], 2020, 43(5): 136-140.  
LIN J H, ZHANG T, WEN Y H, *et al.* Ordnance Material Science and Engineering[J], 2020, 43(5): 136-140.
- [3] PAVAN C, SATEESH N. Materials Today: Proceedings[J], 2021, 46: 9281-9286.
- [4] 吴焕龙, 彭科普, 向旭, 等. 材料科学与工艺[J], 2017, 25(4): 91-96.  
WU H L, PENG K P, XIANG X, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2017, 25(4): 91-96.
- [5] 朱阳, 孙建涛, 闫联生, 等. 功能材料[J], 2019, 50(6): 6206-6210.  
ZHU Y, SUN J T, YAN L S, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2019, 50(6): 6206-6210.
- [6] 张晓辉, 王强. 微纳电子技术[J], 2018, 55(1): 18-25.  
ZHANG X H, WANG Q. Micronanoelectronic Technology[J], 2018, 55(1): 18-25.
- [7] 王新刚, 张润梅, 陈典典, 等. 中国材料进展[J], 2018, 37(12): 1010-1016.  
WANG X G, ZHANG R M, CHEN D D, *et al.* Materials China[J], 2018, 37(12): 1010-1016.
- [8] WANG Y, ZHUO L, YIN E. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2021, 100: 105648.
- [9] 汪亦凡, 丁辉, 方军, 等. 四川有色金属[J], 2020(1): 53-56.  
WANG Y F, DING H, FANG J, *et al.* Sichuan Nonferrous Metals[J], 2020(1): 53-56.
- [10] IBRAHIM H, AZIZ A, RAHMAT A. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2014, 43: 222-226.
- [11] 卓海鸥, 刘文胜, 陈树茂. 中国钨业[J], 2016, 31(5): 60-65.  
ZHUO H O, LIU W S, CHEN S M. China Tungsten Industry[J], 2016, 31(5): 60-65.
- [12] HOU C, SONG X, TANG F, *et al.* NPG Asia Materials[J], 2019, 11(1): 1-20.
- [13] HAN T, HOU C, ZHAO Z, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2022, 233: 109664.
- [14] DONG L L, AHANGARKANI M, CHEN W G, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2018, 75: 30-42.
- [15] TAHA M A, YOUNESS R A, ZAWRAH M F. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials[J], 2019, 26(9): 1047-1058.
- [16] MENG Y F, ZHANG J P, DUAN C Y, *et al.* Advanced Powder Technology[J], 2015, 26(2): 392-400.
- [17] QIU W T, PANG Y, XIAO Z, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2016, 61: 91-97.
- [18] MIKO T, KRISTALY F, PETHO D, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2021, 95: 105438.
- [19] 高翔, 李先容, 朱彩强, 等. 粉末冶金材料科学与工程[J], 2015(3): 444-448.  
GAO X, LI X R, ZHU C Q, *et al.* Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy[J], 2015(3): 444-448.
- [20] KIM D G, KIM G S, OH S T, *et al.* Materials Letters[J], 2004, 58(5): 578-581.
- [21] KIM D G, LEE K W, OH S T, *et al.* Materials Letters[J], 2004, 58(7/8): 1199-1203.
- [22] RYU S S, PARK H R, KIM Y D, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2017, 65: 39-44.
- [23] DUAN B H, FU Z, QI C K, *et al.* Rare Metals[J], 2018, 37(11): 961-967.
- [24] LI B Q, SUN Z Q, HOU G L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 766: 204-214.
- [25] AHMADI E, MALEKZADEH M, SADRNEZHAAD S K. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2010, 28(3): 441-445.
- [26] 段柏华, 刘辉江, 王德志, 等. 粉末冶金材料科学与工程[J], 2014(6): 903-908.  
DUAN B H, LIU H J, WANG D Z, *et al.* Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy[J], 2014(6): 903-908.
- [27] 李秀青, 魏世忠. 热加工工艺[J], 2017, 46(6): 24-26.  
LI X Q, WEI S Z. Hot Working Technology[J], 2017, 46(6): 24-

- 26.
- [28] ZHEN F Z, ZHANG L, WANG Z Y, *et al.* *Ceramics International* [J], 2018, 44(18): 22601–22608.
- [29] HASHEMPOUR M, RAZAVIZADEH H, REZAIE H R, *et al.* *Materials Chemistry and Physics* [J], 2010, 123(1): 83–90.
- [30] AZAR G T P, REZAIE H R, GOHARI B, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2013, 574: 432–436.
- [31] WANG X R, WEI S Z, XU L J, *et al.* *Advanced Powder Technology* [J], 2018, 29(6): 1323–1330.
- [32] WANG X R, WEI S Z, XU L J, *et al.* *Materials Characterization* [J], 2019, 153(7): 121–127.
- [33] GAO J X, LI Y G, TIAN Y, *et al.* *Advanced Materials Research* [J], 2012, 535–537: 86–89.
- [34] 单康宁. 水热法制备  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂 W-70Cu 复合粉末及其烧结致密化工艺研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2017.
- SHAN K N.  $\text{La}_2\text{O}_3$  Doped W-70Cu Composite Powder Prepared with Hydrothermal Method and Its Sintering Densification Process [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2017.
- [35] 陈燕舞, 刘祥军, 路风辉, 等. 粉末冶金工业[J], 2017, 27(1): 7–11.
- CHEN Y W, LIU X J, LU F H, *et al.* *Powder Metallurgy Industry* [J], 2017, 27(1): 7–11.
- [36] 刘舒, 谢敬佩, 马窠琴, 等. 稀有金属与硬质合金[J], 2014, 42(5): 34–38.
- LIU S, XIE J P, MA D Q, *et al.* *Rare Metals and Cemented Carbides* [J], 2014, 42(5): 34–38.
- [37] 赵晶晶, 李继文, 张盘龙, 等. 粉末冶金工业[J], 2013, 23(4): 18–21.
- ZHAO J J, LI J W, ZHANG P L, *et al.* *Powder Metallurgy Industry* [J], 2013, 23(4): 18–21.
- [38] 赵晶晶, 李继文, 张盘龙, 等. 粉末冶金材料科学与工程[J], 2014, 19(4): 628–634.
- ZHAO J J, LI J W, ZHANG P L, *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* [J], 2014, 19(4): 628–634.
- [39] 万成. 细晶 W-25Cu 合金的致密化工艺及性能研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2016.
- WAN C. Research on the Densification Process and Property of Fine-Grain W-25Cu Alloy [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2016.
- [40] 张会杰, 李继文, 魏世忠, 等. 粉末冶金材料科学与工程[J], 2016, 21(1): 25–34.
- ZHANG H J, LI J W, WEI S Z, *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* [J], 2016, 21(1): 25–34.
- [41] XIE J P, LIU S, MA D Q, *et al.* *Applied Mechanics and Materials* [J], 2014, 541/542: 239–242.
- [42] 王展, 李继文, 魏世忠, 等. 中国稀土学报[J], 2015, 33(4): 461–468.
- WANG Z, LI J W, WEI S Z, *et al.* *Journal of the Chinese Society of Rare Earths* [J], 2015, 33(4): 461–468.
- [43] 王展, 李继文, 魏世忠, 等. 稀土[J], 2017, 38(2): 31–37.
- WANG Z, LI J W, WEI S Z, *et al.* *Chinese Rare Earths* [J], 2017, 38(2): 31–37.
- [44] 王展. 纳米 W-25Cu- $\text{La}_2\text{O}_3$  复合粉末的制备及其烧结致密化工艺 [D]. 洛阳: 河南科技大学, 2016.
- WANG Z. The Fabrication of Nano W-25Cu- $\text{La}_2\text{O}_3$  Composite Powder and Its Sintering Densification Process [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2016.
- [45] 张会杰, 李继文, 魏世忠, 等. 稀有金属[J], 2015, 39(5): 442–449.
- ZHANG H J, LI J W, WEI S Z, *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals* [J], 2015, 39(5): 442–449.
- [46] ZHAO P C, YI W, CAO Q G, *et al.* *Nanoscale Research Letters* [J], 2019, 14(1): 1–9.
- [47] 刘涛, 范景莲, 成会朝, 等. 粉末冶金技术[J], 2007, 25(4): 259–261.
- LIU T, FAN J L, CHENG H C, *et al.* *Powder Metallurgy Technology* [J], 2007, 25(4): 259–261.
- [48] 朱松, 范景莲, 刘涛, 等. 粉末冶金材料科学与工程[J], 2010, 15(4): 373–377.
- ZHU S, FAN J L, LIU T, *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* [J], 2010, 15(4): 373–377.
- [49] FAN J L, LIU T, ZHU S, *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2012, 30(1): 33–37.
- [50] 郭垚峰, 范景莲, 刘涛, 等. 粉末冶金材料科学与工程[J], 2013, 18(3): 384–389.
- GUO Y F, FAN J L, LIU T, *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* [J], 2013, 18(3): 384–389.
- [51] YOON E S, LEE J S, OH S T, *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2002, 20(3): 201–206.
- [52] WANG Q, LI X Q, WEI S Z, *et al.* *Metals* [J], 2022, 12(9): 1522.
- [53] LI X Q, ZHANG M J, ZHANG G S, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2022, 830: 142326.
- [54] 马运柱, 黄伯云, 范景莲, 等. 粉末冶金工业[J], 2004(5): 17–23.
- MA Y Z, HUANG B Y, FAN J L, *et al.* *Powder Metallurgy Industry* [J], 2004(5): 17–23.
- [55] 杨梨容, 魏成富, 栾道成, 等. 热加工工艺[J], 2008(10): 89–92.
- YANG L R, WEI C F, LUAN D C, *et al.* *Hot Working Technology* [J], 2008(10): 89–92.
- [56] GUO Y J, GUO H T, GAO B X, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 724: 155–162.
- [57] 桂和仁, 张学斌, 丁辉, 等. 稀有金属与硬质合金[J], 2018, 46(5): 24–29.
- GUI H R, ZHANG X B, DING H, *et al.* *Rare Metals and Cemented Carbides* [J], 2018, 46(5): 24–29.
- [58] LU T X, CHEN C G, GUO Z M, *et al.* *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* [J], 2019, 26(11): 1477–1483.
- [59] ZHOU Y, SUN Q X, LIU R, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2013, 547: 18–22.



- [60] 田颖, 李运刚, 焦阳. 粉末冶金技术[J], 2011, 29(4): 296-299.  
TIAN Y, LI Y G, JIAO Y. Powder Metallurgy Technology[J], 2011, 29(4): 296-299.
- [61] 彭润玲, 韩少星, 曾群锋, 等. 真空科学与技术学报[J], 2016, 36(2): 217-222.  
PENG R L, HAN S X, ZENG Q F, *et al.* Chinese Journal of Vacuum Science and Technology[J], 2016, 36(2): 217-222.
- [62] MI S, LIU Z Q, LUO C, *et al.* Drying Technology[J], 2020, 38(12): 1544-1564.
- [63] 席晓丽, 马立文, 徐祥阳, 等. 钨及钨合金的超微粉体制备新技术[C]//中国工程科技论坛第151场——粉末冶金科学与技术发展前沿论坛论文集. 长沙: 中国工程院, 2012: 478-482.  
XI X L, MA L W, XU X Y, *et al.* New Technology on Preparation of Ultrafine Powders of Tungsten and Tungsten Alloy[C]//151<sup>st</sup> Session of China Engineering Science and Technology Forum-Symposium on Powder Metallurgy Science and Technology Development. Changsha: Chinese Academy of Engineering, 2012: 478-482.
- [64] XI X L, XU X Y, NIE Z R, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2010, 28(2): 301-304.
- [65] 聂祚仁, 席晓丽, 雄皮, 等. 一种纳米 W-Cu 复合粉体的制备方法: CN200810115719.4[P]. 2008-11-05.  
NIE Z R, XI X L, XIONG P, *et al.* The Invention Relates to a Preparation Method of Nanometer W-Cu Composite Powder: CN200810115719.4[P]. 2008-11-05.
- [66] 陈颢, 羊建高, 张帆. 一种稀土钨铜复合粉的制备方法: CN202011459317.3[P]. 2021-03-30.  
CHEN H, YANG J G, ZHANG F. The Invention Discloses a Preparation Method of Rare Earth Tungsten-Copper Composite Powder: CN202011459317.3[P]. 2021-03-30.
- [67] 彭润玲, 尹沙沙, 韦妍, 等. 真空[J], 2019, 56(5): 77-84.  
PENG R L, YIN S S, WEI Y, *et al.* Vacuum[J], 2019, 56(5): 77-84.
- [68] PARAUHA Y R, SAHU V, DHOBIE S J. Materials Science and Engineering: B[J], 2021, 267: 115054.
- [69] VARMA A, MUKASYAN A S, ROGACHEV A S, *et al.* Chemical Reviews[J], 2016, 116(23): 14493-14586.
- [70] 万磊. 新颖湿化学方法制备超细钨基复合粉末及其性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2011.  
WAN L. Superfine Tungsten Based Composite Powders Prepared by Novel Wet Chemical Processes and Their Properties[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2011.
- [71] 许龙山, 于洋, 宋久鹏, 等. 一种低温燃烧法制备超细钨铜复合粉末的方法: CN201110201136.5[P]. 2012-07-25.  
XU L S, YU Y, SONG J P, *et al.* The Invention Relates to a Method for Preparing Ultrafine Tungsten Copper Composite Powder by Low Temperature Combustion: CN201110201136.5[P]. 2012-07-25.
- [72] ZHU X, CHENG J G, CHEN P Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 793: 352-359.
- [73] RAO G J, MAZUMDER R, BHATTACHARYYA S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 725: 461-471.
- [74] HUANG L M, LUO L M, DING X Y, *et al.* Powder Technology[J], 2014, 258: 216-221.
- [75] LUO L M, TAN X Y, LU Z L, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2014, 42: 51-56.
- [76] LI Y, ZHANG J, LUO G Q, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2018, 71: 255-261.
- [77] SHANAGHI A, AMIRI A, KZAZAI M, *et al.* Applied Physics A[J], 2020, 126(8): 1-18.
- [78] WEI X, TANG J, YE N, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 661: 471-475.
- [79] CHU A M, WANG Z Q, RAFI U D, *et al.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2018, 70: 232-238.

(编辑 费蒙飞)