

文章编号:1673-9981(2010)02-0100-06

制备工艺对 Mo-Cu 合金组织性能的影响

韩胜利¹, 蔡一湘¹, 宋月清², 崔 舜²

(1. 广州有色金属研究院粉末冶金研究所, 广东 广州 510650;
2. 北京有色金属研究总院粉末冶金及特种材料研究所, 北京 100088)

摘 要: Mo-Cu 合金具有高的导热系数和低的热膨胀系数, 被广泛用作热沉材料和电子封装材料. 本文介绍了 Mo-Cu 合金的几种制备方法, 并对其优缺点进行了对比分析. 结果表明采用化学镀+液相烧结法、熔渗以及熔渗+热压+二次烧结制得的 Mo-Cu 合金性能较优, 其致密度大于 99%, 组织分布更均匀、细小, 综合性能最好.

关键词: 粉末冶金; Mo-Cu 合金; 烧结

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

Mo-Cu 合金是由膨胀系数低的 Mo 和热导率高的 Cu 通过粉末冶金方法制得的一种假合金. 该合金兼顾了 Mo 和 Cu 两种金属的特点, 是一种具有膨胀系数低和热导率高的合金. 由于这些特性, 使得 Mo-Cu 合金在作为电子封装材料和热沉材料方面应用广泛^[1,2]. 国内对高致密 Mo-Cu 合金制备技术的研究起步较晚, 无论是理论上还是工艺上都还不成熟. 对比国内外研制的 Mo-Cu 合金可以发现, 国内研制的 Mo-Cu 合金致密度低、气体含量高, 并且合金的组织不均匀、晶粒大小不等. 目前国内使用的高端 Mo-Cu 合金产品主要从国外进口. 要提高我国 Mo-Cu 合金的研究开发水平, 就要从理论和制备入手, 进一步研究 Mo-Cu 合金的致密化机理和高致密 Mo-Cu 合金的制备技术, 尽快使我国在 Mo-Cu 合金的研制和制备技术上达到和超越国外水平. 本文就提高 Mo-Cu 合金的致密度及改善其组织结构入手, 对不同工艺制备的 Mo-Cu 合金的组织性能进行了对比研究.

1 试验部分

本试验所用的 Cu 粉和 Mo 粉的主要性能指标列于表 1, 其 SEM 形貌如图 1 所示. 本试验采用冷等静压成型, 将混合后的 Mo, Cu 合金粉末压制制成 D20mm×100mm 的圆棒, 然后放入钼丝炉, 在氢气气氛保护下进行烧结.

采用阿基米德排水法测定合金密度, 用 TC-7000H 激光热导仪测试合金的热导率. 使用 WD-Z 型数字式涡流电导仪, 测试 Mo-Cu 合金的导电率, 试样尺寸 D20mm×2mm, 导电率单位为 %IACS. 采用 HITACHIS-4800 型冷场发射扫描电子显微镜和 JEM-2000FX 型透射电子显微镜观察组织.

表 1 试验所用的主要原料

Table 1 Raw materials

原料	粒度/ μm	纯度	生产厂家
铜粉	-38	99.9%	北京有研粉末公司
钼粉	3	99.9%	株洲硬质合金厂

收稿日期: 2010-01-05

作者简介: 韩胜利(1978—), 男, 河南项城人, 博士.

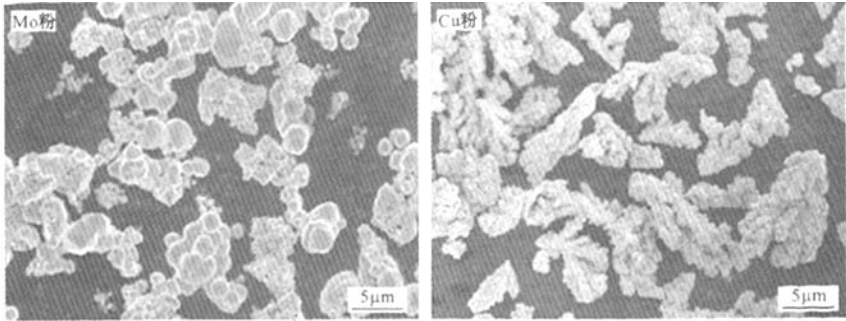


图 1 Mo 和 Cu 粉末形貌
Fig. 1 SEM of Mo and Cu powders

2 Mo-Cu 合金的制备方法

由于 Mo, Cu 两种金属不相溶, 采用熔炼法很难制得这种合金, 目前主要采用粉末冶金法来生产 Mo-Cu 合金. 本试验采用以下四种工艺即液相烧结法、熔渗法、化学镀+液相烧结法以及熔渗+热压+二次烧结法制备 Mo-Cu 合金.

2.1 液相烧结法^[3]

这种方法是最简单和最原始的方法, 根据不同成分采用不同的烧结温度, 一般烧结温度为 1300~1500 ℃. 由于 Cu 的熔点为 1083 ℃, 故烧结过程中会产生 Cu 的液相. 采用这种方法很难制得高致密度 Mo-Cu 合金, 往往有较大的孔隙, 致使其导热性及其他性能降低.

图 2 是采用液相烧结法制备的 Mo-Cu 合金的金相组织. 从图 2(a) 可以看到, 富 Cu 区组织致密,

液相 Cu 凝固后填充到 Mo 颗粒形成的骨架中, 几乎看不到气孔存在. 但可以看到该区域 Mo 相、Cu 相组织分布不均匀, 一些区域出现 Mo 相富集, 形成岛状的 Mo 富集区. 另一些区域出现 Cu 相的富集, 有大量 Cu 池出现. 从图 2(b) 可以看到, 贫 Cu 有些区域接近全致密, 有些区域却存在较多的气孔, 这些气孔严重影响了该合金的致密性. 这是由于烧结后 Cu 相由粉末态变为凝固态, 熔融态的 Cu 在毛细张力的作用下发生了偏移, 导致合金的成分偏析, 出现了后端贫 Cu 区和前端富 Cu 区, 这种组织结构会降低该合金的使用性能.

2.2 熔渗法^[4]

熔渗法是目前制取 Mo-Cu 合金最常用的一种方法. 其工艺是先将 Mo 粉压制成型, 并烧结成有一定孔隙度的 Mo 骨架, 然后再进行渗 Cu. 用这种方法获得的 Mo-Cu 合金具有高的致密度和比较均匀的组织.

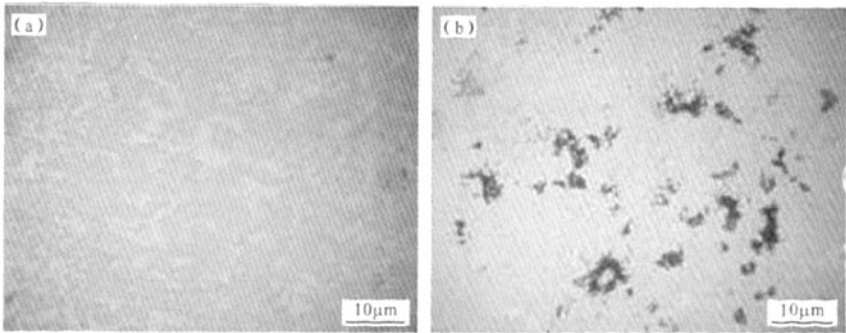


图 2 液相烧结法制备的 Mo-Cu 合金的组织
(a) 富 Cu 区; (b) 贫 Cu 区
Fig. 2 The microstructure of Mo-Cu alloy by liquid phase sintering

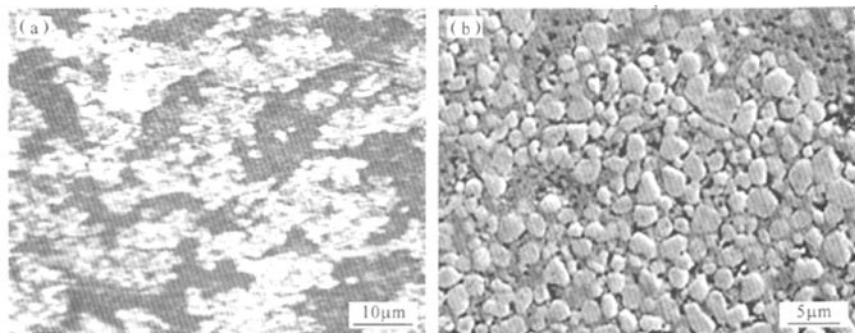


图3 熔渗法制备的 Mo-Cu 合金的组织

(a)金相组织;(b)扫描组织

Fig.3 The microstructure of Mo-Cu alloy by melt infiltration

图3是采用熔渗工艺制备的 Mo-Cu 合金的组织。从图3可以看出,合金的组织致密,没有气孔。Mo 颗粒形成的链状骨架镶嵌在 Cu 基体中,从密度测量结果得出其密度接近理论密度,达到 99.6%,该合金近乎全致密。图3显示,该合金的组织分布极不均匀,有大块的 Cu 相和团聚的 Mo 颗粒。这是由于制备的 Mo 骨架的孔隙尺寸和形状大小不一造成熔渗后合金组织不均匀。

2.3 化学镀+液相烧结法

化学镀+液相烧结法是先采用化学镀在 Mo 粉颗粒表面沉积纳米级 Cu,然后将其粉末压制后烧结。由于纳米级 Cu 可以降低烧结温度,活化烧结,故能制备出性能优良的 Mo-Cu 复合材料。

图4为 1300℃烧结 2 h 的 Mo-Cu 合金的 SEM 组织。图4(a)为常规粉末冶金方法制备的 Mo-Cu 合金。从图4(a)可以看到,该合金中存在较大的孔隙,最大孔隙直径约为 1 μm。该合金的致密度较低,约为 93%。图4(b)为化学沉积 1%Cu 后制备的 Mo-Cu 合金。该合金存在少量的较小的孔隙,合金的致密度为 96.3%。图4(c)和 4(d)分别为化学沉积 3%Cu 和 5%Cu 后制备的 Mo-Cu 合金,合金的致密度均达到 99.6%,合金的微观组织均匀、致密,未发现孔隙。图5(a)和图5(b)分别是化学沉积 5%Cu 后合金中 Mo 元素和 Cu 元素的面分布图,两图显示网络状的 Cu 均匀致密地填充在由 Mo 晶粒形成的骨架中。

图6为在烧结 2 h 的条件下,分别以化学沉积 3%Cu 和常规粉末冶金法制备的 Mo-Cu 合金的致密度和烧结温度的关系曲线。由图6可知,在同一烧

结温度下,化学沉积 3%Cu 制备的 Mo-Cu 合金的致密度总是高于常规粉末冶金方法制备的 Mo-Cu 合金。常规粉末冶金方法制备的 Mo-Cu 合金在 1150℃烧结时的致密度为 90.2%,在 1300℃烧结时的致密度达到最大 99.6%。而对于化学沉积 3%Cu 制备的 Mo-Cu 合金,在 1150℃烧结时的致密度可达 93.6%,在 1250℃烧结时的致密度达到最大 99.6%,烧结温度比常规粉末冶金方法低 50℃。由此可见,在制备 Mo-Cu 合金的烧结过程中,化学沉积 Cu 可以降低合金的致密化烧结温度。说明化学沉积在 Mo 颗粒周围的纳米级 Cu 不但可以提高成型时的压坯密度,而且由于纳米级 Cu 的熔点较低,在合金烧结过程中还可以起到活化烧结的作用,促进了烧结致密化,降低了合金的烧结致密化温度。

图7为 Mo 粉化学沉积 Cu 含量对 Mo-Cu 合金性能的影响曲线。由图7可知,化学沉积 Cu 含量对 Mo-Cu 合金热导率的影响较大,化学沉积 1%Cu 的 Mo-Cu 合金的热导率为 $191 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,化学沉积 3%Cu 的 Mo-Cu 合金的热导率增大为 $197 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。合金的导电率随化学沉积 Cu 含量的增加而缓慢增加,化学沉积 1%Cu 的 Mo-Cu 合金的导电率为 42% IACS,化学沉积 3%Cu 的合金导电率为 49% IACS。合金的线膨胀系数则随化学沉积 Cu 含量的增大而缓慢减小。这是由于化学沉积的 Cu 在合金烧结过程中活化了合金的烧结,提高了合金的致密度,致密度的增加使得合金的热导率和导电率增加,线膨胀系数下降。由图7还可以看出,当化学沉积 Cu 的含量为 3%时,这种作用效果达到最大,当化学沉积 Cu 量为 5%时这些性能和 3%时的

接近,没有明显的增加. 因此我们认为 Mo 粉表面化学沉积 Cu 质量分数为 3% 时最佳.

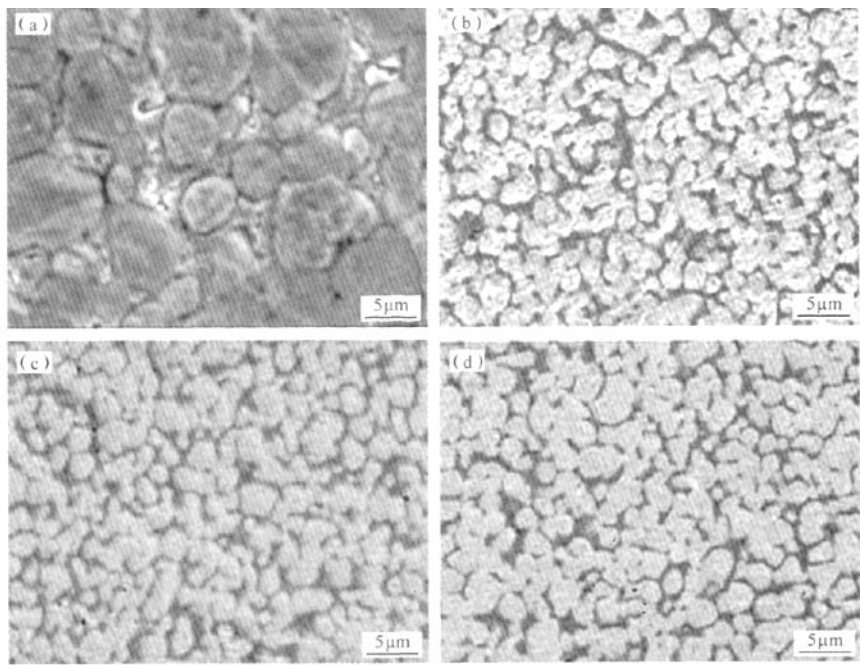


图 4 Mo-Cu 合金的 SEM
(a)未沉积 Cu; (b)沉积 1%Cu; (c) 沉积 3%Cu; (d)沉积 5%Cu
Fig.4 SEM of Mo-Cu alloy

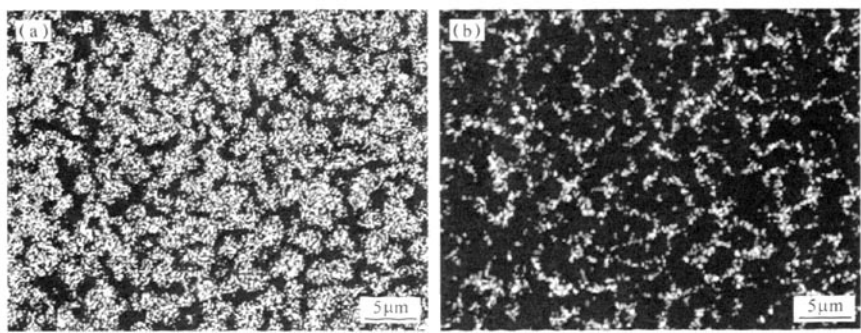


图 5 化学沉积 5%Cu 后 Mo-Cu 合金元素的面分布图
(a)Mo 面分布图; (b)Cu 面分布图
Fig.5 The element distribution of Mo-Cu alloy by chemical aggradation 5% Cu

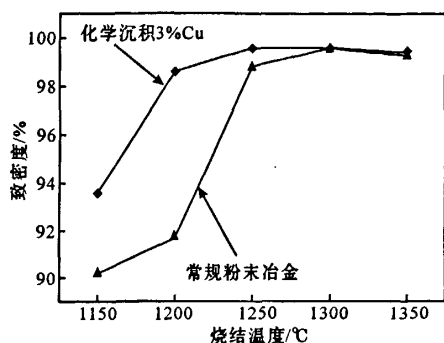


图6 化学沉积3%Cu对Mo-Cu合金致密化温度的影响

Fig.6 Effect of 3%Cu chemical plated Mo powder on densification temperatures of Mo-Cu alloy

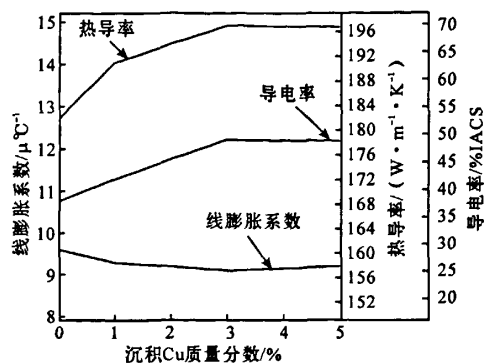


图7 化学沉积Cu含量对Mo-Cu合金性能的影响

Fig.7 Effect of Cu content chemical plated Mo on properties of Mo-Cu

2.4 熔渗+热压+二次烧结

该工艺是将熔渗后的合金先进行热压,然后在

1100~1200℃的烧结炉中进行烧结.该工艺工序复杂,周期较长,但能获得性能优良的Mo-Cu合金.

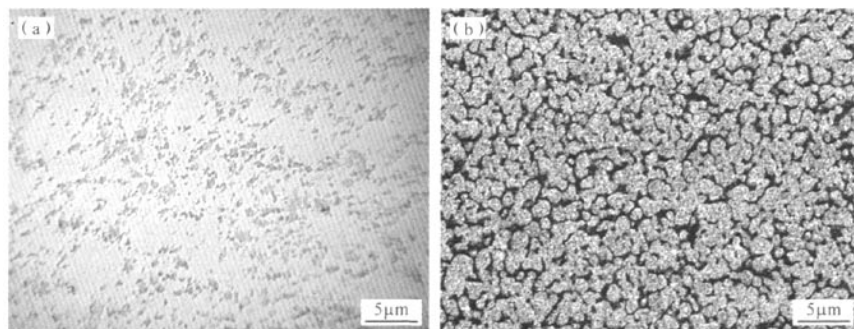


图8 熔渗+热压+二次烧结法制备的Mo-Cu合金的组织

(a)金相组织;(b)扫描组织

Fig.8 The microstructure of Mo-Cu alloy in different process

图8是采用熔渗+热压+二次烧结工艺制备的Mo-Cu合金的组织.从图8可看出,该合金组织均匀致密、无气孔.与图3和图4比较,可以发现熔渗后的Mo-Cu合金经过热压和二次烧结后,其组织结构变得更加均匀细小,Mo,Cu颗粒的团聚现象得到了明显改善.这是由于在热压过程中,Cu相较Mo相易发生变形,在此过程中不但会消除残留的大部分孔隙,而且可将Cu相聚集的区域破坏,在二次烧结过程中Cu的重新排列消除了组织的不均匀性,提高了材料的性能.

2.5 不同工艺制备的Mo-Cu合金的组织 and 性能比较

制备方法不同,所制备的Mo-Cu合金在组织和性能上有一定的差别.表2是不同工艺制备的Mo-Cu合金的致密度.采用熔渗+热压+二次烧结工艺制备的合金,其致密度接近100%,化学镀预处理+烧结工艺和熔渗工艺制备的合金致密度也大于99%,这三种工艺制备的合金近乎全致密.只有液相烧结工艺制备的Mo-Cu合金由于大量孔隙的存在而使其致密度较低.

表 2 不同工艺制备的 Mo-Cu 合金的致密度
Table 2 The density of Mo-Cu alloy in different process

制备工艺	液相烧结	熔渗	化学镀+液相烧结	熔渗+热压+二次烧结
致密度/%	95.7	99.3	99.6	99.8

表 3 不同工艺制备的 Mo-Cu 合金的热导率
Table 3 The thermal conductivity of Mo-Cu alloy in different process

制备工艺	液相烧结	熔渗	化学镀+液相烧结	熔渗+热压+二次烧结
热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	228.2	269.1	271.0	271.8

表 3 是不同工艺制备的 Mo-Cu 合金的热导率。由表 3 可知,采用熔渗+热压+二次烧结工艺制备的合金的热导率最高,其次是熔渗工艺和化学镀+液相烧结工艺的,最差的是采用液相烧结工艺制备的合金。由此可得出,合金内部孔隙是导致热导率降低的主要原因。

3 结 论

- (1) 合金内部孔隙是导致 Mo-Cu 合金热导率等性能降低的主要原因,要得到高性能的 Mo-Cu 合金必须保证其组织分布均匀、细小、无孔隙。
- (2) 采用熔渗工艺、化学镀预处理+烧结工艺和熔渗+热压+二次烧结工艺制备的 Mo-Cu 合金,其致密度均大于 99%,近乎全致密。
- (3) 熔渗+热压+二次烧结工艺制备 Mo-Cu 合

金的综合性能最好。化学镀+液相烧结工艺和熔渗工艺制备的 Mo-Cu 合金性能尽管略低于熔渗+热压+二次烧结工艺,但它们的工艺较简单,工序少,成本较低,适合大批量工业化生产。

参考文献:

[1] ROBINSM, Thermal management materials and designs [J]. Electronic Packaging and Products, 2000, 10(1): 50-59.
[2] 吕大铭. 铜铜材料的开发和应用[J]. 粉末冶金工业, 2000, 10(6): 30-33.
[3] 李晓红,解子章,杨让. 高含 Cu 量 Mo-Cu 合金的液相烧结[J]. 北京科技大学学报, 1996, 18(4): 330-334.
[4] 韩胜利,宋月清,崔舜,等. Mo-Cu 合金的开发和研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2007, 17(5): 40-45.

Microstructure and properties of Mo-Cu alloys
prepared by different techniques

HAN Sheng-li¹, CAI Yi-xiang¹, SONG Yue-qing², CUI Shun²

(1. Department of Powder Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China; 2. Powder Metallurgy and Special Materials Research Department, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Mo-Cu alloys with the higher thermal conductivity and lower thermal expand coefficient is widely used as electrical packaging materials and heat sink materials. Some processes of fabricating Mo-Cu alloys were investgated in this paper including the advantage and disadvantage of the fabricating processes. It was found that the Mo-Cu alloys with a high density and homogeneous and fine microstructure was fabricated by chemical aggradation and re-impact sintering, and Mo-Cu alloys also showed the excellent properties.
Key words: powder metallurgy; Mo-Cu alloys; sintering