

Mo-Cu 复合材料的烧结机制研究

韩胜利, 宋月清*, 崔 舜, 夏 扬

(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 复合材料具有良好的导热导电性能和低的膨胀系数, 是目前国内外受到广泛关注和研究的一种新型材料。研究了 Mo-Cu 复合材料的固相和液相烧结工艺, 分析了其烧结机理。结果表明: 固相烧结试样的组织疏松, 粉末颗粒间存在着大量的不规则孔隙, 致密化程度较低。液相烧结 Mo-Cu 复合材料的整个过程分为颗粒重排、溶解和再析出及 Mo 颗粒的固相烧结 3 个界限不十分明显的阶段。

关键词: Mo-Cu 复合材料; 固相烧结; 液相烧结

中图分类号: TF125.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7076(2009)01-0053-04

现代科学技术的发展在极大地促进新材料的开发和应用的同时, 对材料的性能也提出了更高的要求, 以适应各种严峻、苛刻的使用环境的需求。Mo-Cu 复合材料具有良好的导热导电性能和可调节的膨胀系数, 是目前国内外受到广泛关注和研究的一种新型高性能电触头材料和电子封装材料^[1,2]。由于 Mo-Cu 复合材料是一种假合金, 很难采用熔炼法来制备, 采用常规的粉末冶金法制备的 Mo-Cu 复合材料, 在致密度、微结构、成分及形状和尺寸控制等方面都难以满足现代高科技对 Mo-Cu 复合材料高导电导热性、低的相匹配热膨胀系数、极高的气密性、高的强度等较为苛刻的要求。所以探索其烧结机制, 获得更高致密的 Mo-Cu 复合材料, 不仅具有积极的现实意义, 而且有着良好的应用前景。

1 实验

试验原料为纯度 99.9% 的电解铜粉, 粒度 -300 目, 形状为树枝状。钼粉粒径为 3.2 μm , 形状为近球形, 如图 1 所示, (a) 为 Mo 粉, (b) 为 Cu 粉。将 Mo, Cu 两种粉末混合均匀后, 用等静压将其压制成直径为 16 mm 的圆棒, 在自制的管式钼丝炉中烧结。采用阿基米德排水法测定密度, 采用 HITACHIS-4800 冷场发射扫描电子显微镜对组织进行分析。

2 结果及分析

2.1 固相烧结

图 2 是固相烧结工艺曲线, 图 3 是 Mo-Cu 复合材料在 850 $^{\circ}\text{C}$, 保温 1 h 的固相烧结 SEM 像。从

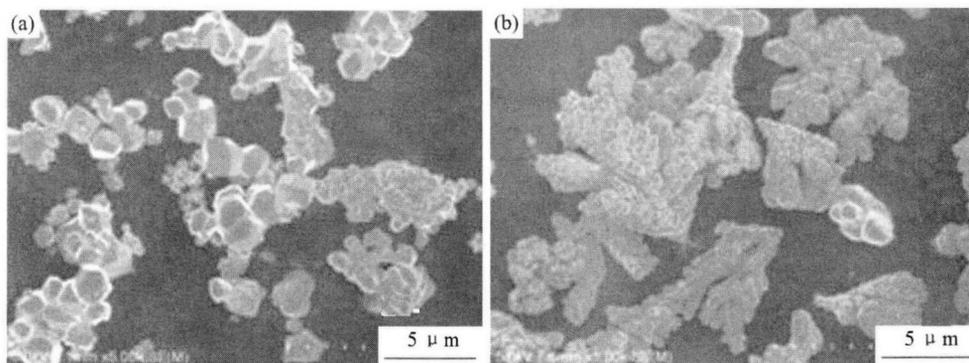


图 1 Mo 粉(a)和 Cu 粉(b)的 SEM

Fig. 1 Scanning electron micrographs of Mo (a) and Cu (b) powder

收稿日期: 2008-04-17; 修订日期: 2008-06-10

作者简介: 韩胜利 (1978-), 男, 河南项城人, 博士研究生; 研究方向: 电子封装材料及难熔合金

* 通讯联系人 (E-mail: syq@grimm.com)

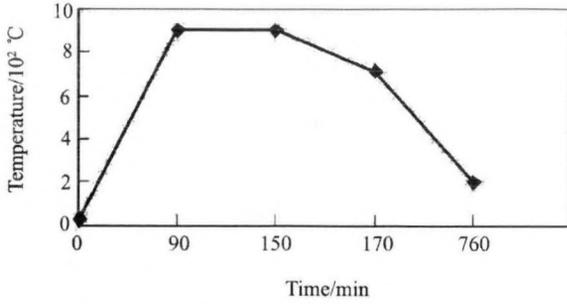


图2 固相烧结工艺曲线

Fig. 2 Process curve of solid phase sintering

图3中可以看出,固相烧结试样的组织疏松,粉末颗粒间存在着大量的不规则孔隙(图3(a))。Mo粉和Cu粉很少以单颗粒存在,这是由于烧结颈的形成和Cu相的粘接而发生了聚集。试样的致密度由61%增加到69%,这也说明致密化程度较低。在固相烧结阶段主要发生颗粒粘结而初步形成烧结颈,与此同时,粉体也会发生少量的弹性回复,并在小范围内发生移动和轻微的旋转。粉末颗粒中的气体也随着温度的升高和空间的缩小而逐渐向外排出,形成大量的相互连通的孔隙(图3(b))。

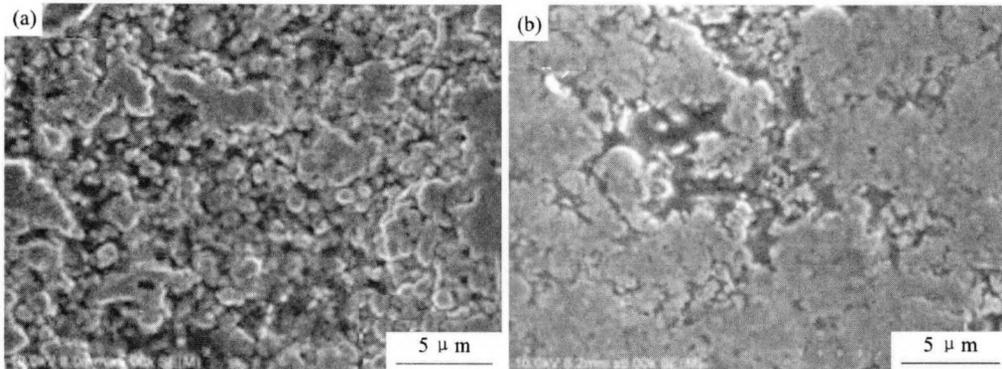


图3 Mo-Cu 复合材料固相烧结 SEM 像((a) ×5000; (b) ×2000)

Fig. 3 Scanning electron micrographs of Mo-Cu composite by solid phase sintering((a) ×5000; (b) ×2000)

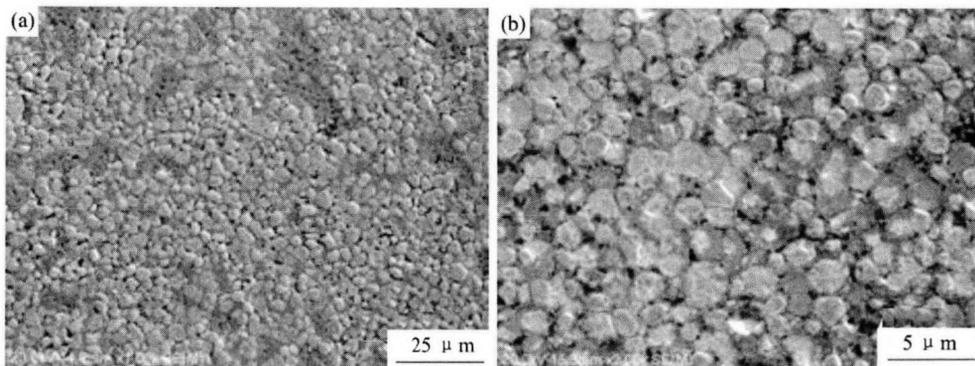


图4 Mo-Cu 复合材料在 1300 °C 保温 2 h 烧结的 SEM 像((a) ×1000; (b) ×3000)

Fig. 4 SEM of Mo-Cu composite sintered in 1300 °C with 2 h((a) ×1000; (b) ×3000)

2.2 液相烧结

当烧结温度升高到 1083 °C 以上时,铜颗粒开始熔化为液相,试样的烧结进入了液相烧结阶段。按照烧结理论^[3],液相烧结 Mo-Cu 复合材料的整个过程,大致上划分为 3 个界限不十分明显的阶段:

2.2.1 颗粒重排 固相烧结时,不可能发生较大范围的颗粒相对移动,但在 Cu 颗粒熔化为液相时,Mo 颗粒在液相内处于近似悬浮的状态,受液相表面张力的推动发生位移,因而液相 Cu 对固相 Mo 较好的粒润湿和有足够的液相存在是颗粒移动的重要前提。Mo 颗粒间孔隙中液相所形成的毛细管力以及液相本身的粘性流动使 Mo 颗粒调整位置、重新分布以及达到最紧密的排布,如图 4(a)所示,在这个阶段烧结体的密度迅速增大,由 70% 增大到 99%。

由于液相的流动与颗粒重排过程以及晶界扩散的进行,使 Mo 颗粒上尖角状或菱形的部分变小甚至消失,使 Mo 颗粒周围变得圆滑。这在宏观上表现为烧结颈的长大和孔洞的迁移、合并、消失,如图 4(b)所示。孔洞数量相对于前一阶段固相烧结时(图 3)明显减少,组织更加致密,这正是该阶

段孔洞迁移、消失、合并作用的结果。

2.2.2 溶解和再析出 虽然 Mo 颗粒很难固溶于液相—Cu 相,但仍然有少量的 Mo 颗粒表面原子逐渐溶解于 Cu 相,并且其溶解度随温度的升高而逐渐升高。图 5(a)是 Mo-Cu 复合材料在 1300 °C 下保温 2 h 的 SEM 像,此时致密度为 99%。沿箭头方向对其做线扫描,线扫描结果见图 5(b)。图中实线表示的是 Cu 含量的变化曲线,虚线表示 Mo 含量的变化规律。从图中可以看出,在 Mo, Cu 相界两侧小于 0.5 μm 的区域内存在 Mo, Cu 相互溶解的区域,浓度达到了 20% (质量分数)左右。在液相烧结过程中,粒径较小的 Mo 颗粒以及颗粒表面有棱角和凸起的部分先溶解,当固相在液相中的浓度过饱和之后,在大颗粒表面重新析出。如图 6 所示,图中带阴影线的为 Mo 颗粒,黑色边界代表 Cu 液相,白色区域代表孔隙。因此,小颗粒趋向减小,颗粒表面趋向平整光滑。相反,大颗粒趋于长大。在液相烧结这一阶段中,固相 Mo 发生溶解和再析出,少量的 Mo 相通过液相的流动来进行物质迁移^[4]。

2.2.3 Mo 颗粒的固相烧结 首先要说明的是,

这里的固相烧结并不是指铜相处于固态,而是因为经过前面两个阶段,由固态铜阻隔的 Mo 颗粒发生靠拢,当 Mo 颗粒在毛细管力等作用下形成烧结颈,烧结体这时的烧结特征就和固相烧结的一样,如图 7 中(a)所示。这时 Mo 颗粒彼此粘接,形成坚固的 Mo 相骨架,而液相 Cu 则填充于 Mo 颗粒之间。所以,该阶段以 Mo 颗粒的固相烧结为主,此时的致密度大于 99%,接近最大值。

在烧结的这个阶段,Mo 颗粒相互接触、粘结形成连续的骨架。在这个阶段表现得非常明显,结果是有的 Mo 颗粒通过烧结颈直接接触,不被液相所包裹。大量的液相在毛细管力的作用下继续渗入 Mo 颗粒骨架中。最后,Mo 骨架形成以后的烧结过程与固相烧结过程是基本一致的。

对 Mo-Cu 复合材料,在烧结的后期,会出现部分晶粒异常长大,即某些晶粒长得异常的粗大,而其余晶粒保持相对小的均匀尺寸。晶粒异常长大是由于晶界运动造成的。晶粒的形成首先由颗粒的烧结颈开始。当颈部区形成晶界,且宽度长大到相当于小颗粒的尺寸时,晶界将迅速地扫过小颗

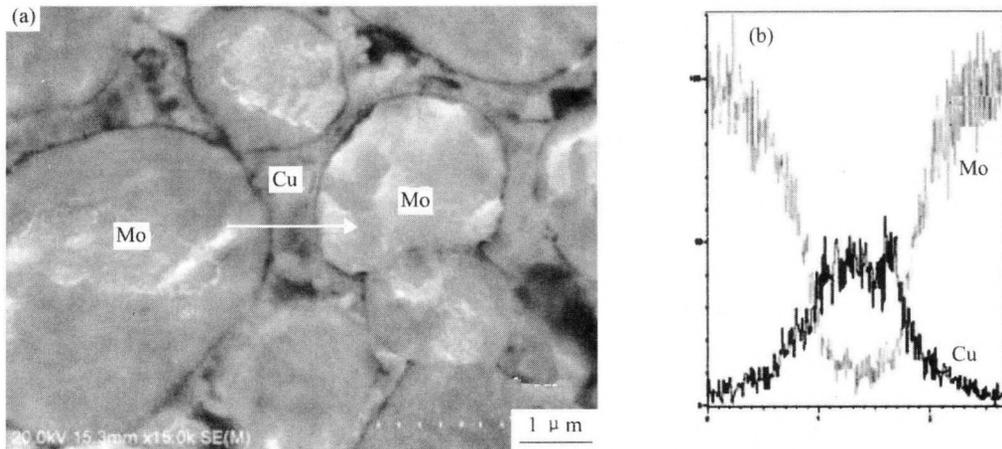


图 5 Mo-Cu 复合材料在 1300 °C 保温 2 h 的 SEM 像

Fig. 5 SEM of Mo-Cu composite sintered in 1300 °C with 2 h

(a) Secondary electron image; (b) Line distribution of Mo, Cu



图 6 Mo 颗粒在 Cu 液相中的溶解再析出示意图

Fig. 6 Solution-precipitation of Mo in Cu pool

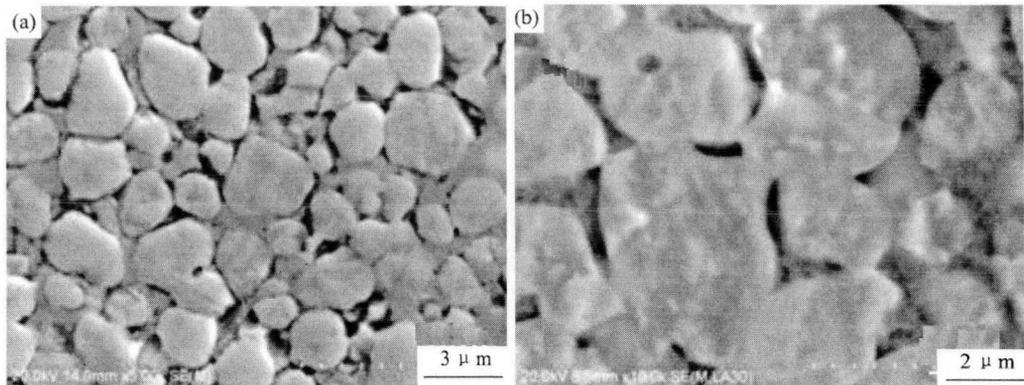


图7 Mo 颗粒的固相烧结 SEM ((a) $\times 5000$; (b) $\times 10000$)

Fig.7 SEM of Mo-Cu composite sintered in 1300 °C with 3 h((a) $\times 5000$; (b) $\times 10000$)

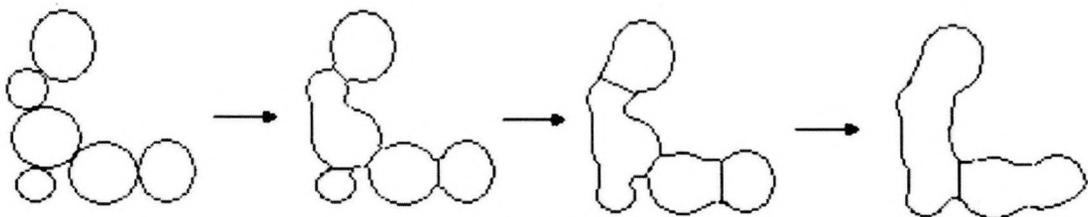


图8 Mo 颗粒异常长大示意图^[5]

Fig.8 Exceptional growth of Mo particle

粒,两个颗粒便形成一个晶粒^[5],如图8所示。晶粒的异常长大不但使晶粒粒度不均匀,这一切都会给烧结体的致密度和物理性能带来不良的影响。从图7(b)中可以明显看到烧结组织中的晶粒异常长大现象,尤其是该图中间部分的晶粒远远大于四周部位的晶粒。

3 结 论

Mo-Cu 复合材料固相烧结时的组织疏松,粉末颗粒间存在着大量的不规则孔隙,致密化程度较低。液相烧结 Mo-Cu 复合材料的整个过程分为颗粒重排、溶解和再析出及 Mo 颗粒的固相烧结3个界限不十分明显的阶段。Cu 液相的生成和毛细管

力的作用产生颗粒合并与长大,液相渗入 Mo 骨架,孔隙被填充而达到近全致密。在烧结的后期由于晶界运动会造成部分晶粒异常长大。

参考文献:

- [1] John L Johnson, Randall M. Processing of Mo-Cu for thermal management applications [J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1999, 35(8): 39.
- [2] 吉洪亮. Mo-Cu 粉末的机械合金化及烧结特性研究 [D]. 国防科技大学, 2002.
- [3] 黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 166.
- [4] 李晓红, 胡淑文, 解子章, 杨 让. 液相烧结 Mo-Cu 合金的研究 [J]. 新技术新工艺, 1996, (1): 35.
- [5] 果世驹. 粉末烧结理论 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 98.

Sintering Mechanism of Mo-Cu Composites

Han Shengli, Song Yueqing*, Cui Shun, Xia Yang (*Powder Metallurgy and Special Materials Research Department, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China*)

Abstract: Mo-Cu composites with the higher thermal and electronic conductivity and lower thermal expansion coefficient is a new type material being investigated widely. Solid phase sintering and liquid phase sintering of Mo-Cu composites were investigated and sintering mechanism of Mo-Cu composites was analysed. The results showed that

Key words: Mo-Cu composites; solid phase sintering; liquid phase sintering

microstructure of Mo-Cu composites by solid phase sintering was worse, there were a large amount of holes in body, and densification was lower while liquid phase sintering of Mo-Cu composites might be divided into three stages including rearrangement, solution-precipitation and solid phase sintering of Mo.