

W-Cu 梯度功能材料的热物理性能

刘彬彬¹, 谢建新², 陈江华¹

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;
2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 对采用不同粒度配比和热压制备的 W-Cu 梯度功能材料的热物理性能进行研究。结果表明: 梯度材料的整体热导率较高, 达到 226.4 W/(m·K), 高于过渡层 W/Cu33 的热导率, 低于散热层 W/Cu50 的热导率; 封接层具有低的线性热膨胀系数, $\alpha_{RT-100^{\circ}C} = 6.82 \times 10^{-6} / ^{\circ}C$, 满足与 BeO 基板材料封接匹配的要求; 低温热压条件下制备的 W-Cu 梯度功能材料各梯度层的热膨胀系数具有良好的可控性和可设计性能, 其实测值与理论值十分接近, 其误差值低于 6%; 耐热冲击温度达到 800 °C 以上, 热疲劳性能可达 500 °C 水淬 50 次以上。

关键词: W-Cu 复合材料; 梯度功能材料; 热导率; 热压

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Thermo-physical properties of W-Cu functionally gradient materials

LIU Bin-bin¹, XIE Jian-xin², CHEN Jiang-hua¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The thermo-physical properties of W-Cu functionally gradient materials fabricated by the method of particle size adjustment combining with hot press were investigated. The results show that the W-Cu functionally gradient material has a high thermal conductivity as 226.4 W/(m·K), which is higher than that of the transitional layer W/Cu33 and lower than that of the radiating layer, W/Cu50. The sealing layer has a low coefficient of thermal expansion (CTE), $\alpha_{RT-100^{\circ}C} = 6.82 \times 10^{-6} / ^{\circ}C$, which can match well with the substrate BeO. The CTE of each graded layer by this method has good designability. The experimental value is close to the theoretical value, with error lower than 6%. The thermal shock temperature is higher than 800 °C and the thermal fatigue property is more than 50 times by quenching at 500 °C.

Key words: W-Cu composite material; functionally gradient material; thermal conductivity; hot press

W-Cu 复合材料由高熔点、低膨胀率、高强度的 W 和高导热性的 Cu 组成, 具有导热性能良好和热膨胀率低等特点^[1-4], 是一种较为理想的热沉材料, 在电子工业领域获得了广泛的应用。然而, 随着电子元器件的大功率化和工作条件的更加苛刻, 均匀组成的 W-Cu 热沉材料难以满足使用要求。因此, 开发沿厚度方向组成发生变化的 W-Cu 梯度功能材料, 被认为

是解决这一问题的有效方法之一^[5-7]。高 W 含量(质量分数)的 W-Cu 复合材料具有较低的热膨胀系数, 适于与陶瓷基板的封装; 高 Cu 含量的 W-Cu 复合材料具有良好的导热性能, 适于用作散热面。通过梯度化实现从高 W 含量层(封接层)至高 Cu 含量层(散热层)的变化, 解决热应力错配问题, 既可满足与基板的封接要求, 又可提高热沉材料的散热性能。理想的 W-Cu 梯

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50125415)

收稿日期: 2008-06-11; 修订日期: 2008-11-24

通讯作者: 刘彬彬, 博士; 电话: 0731-8821873; 传真: 0731-8821873; E-mail: Liubbphd@163.com

度功能材料是实现组成沿厚度方向的连续变化。然而, 连续梯度材料在制备与成分的精确控制方面存在较大的困难, 因而目前较多采用层压粉末冶金法来制备成分非连续变化的 W-Cu、ZrO₂/SUS316 等梯度材料^[6-14]。为了实现高 W 含量的 W-Cu 复合材料(封接层)的高致密性, 本文作者曾探讨了采用不同粒度配比和热压制备高致密性高 W 含量的 W-Cu 复合材料和高性能 W-Cu 梯度材料的可能性, 发现采用该方法可制备近全致密化的 W-Cu 梯度材料^[15]。在本实验中, 本文作者对采用不同粒度配比与热压制备高致密性 W-Cu 梯度材料的热物理性能进行研究, 主要包括热导率、热膨胀系数、热冲击和热疲劳等。

1 实验

试验采用两种不同粒度的 W 粉, 纯度 $\geq 99.9\%$, W 粉 A 和 B 的主要粒径范围分别为 38.9~76.8 μm (购自潮州翔鹭钨业有限公司)和 2.2~5.0 μm , 其粒度分布图如图 1 所示。电解 Cu 粉的平均粒度为 8.3 μm , 其纯度 $\geq 99.5\%$ 。

三层结构 W-Cu 梯度功能材料的封接层、中间层、散热层的成分分别设计为: W/Cu20(表示混合层中 Cu 的质量分数为 20%)、W/Cu33、W/Cu50^[10]; 各梯度层的厚度(烧结后)均为 0.5 mm。仅对 W 含量较高的封接层采用粒度配比(80%A+20%B)的方法制成 W/Cu20 混合粉末, 其它梯度层 Cu 相的体积含量较高, 较易致密化, 均采用单一的小粒度 W 粉 B 与 Cu 粉配制成 W/Cu33 和 W/Cu50 混合粉末, 之后采用层铺的方法将配制好的 3 种混合粉末依次装入石墨热压模具中, 获得三层结构的 W-Cu 梯度粉末坯体, 其制备工艺流程图如图 2 所示。石墨模具表面均匀涂覆 BN, 以防止烧结过程中 W 与石墨直接接触而反应生成 WC。将粉末坯体放入程控热压炉(程控 HP-1L)中进行热压, 通保护气氛 N₂。热压工艺为: 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 950 $^{\circ}\text{C}$,

加压至 85 MPa, 然后保温 30 min, 以产生缓慢的致密化作用, 有利于 W 颗粒的重排; 然后以较低的升温速度 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至烧结温度 1 060 $^{\circ}\text{C}$, 保温保压 3 h, 然后随炉冷却至室温。

利用粒度分析仪 LMS-30 对 W 粉的粒度进行分析; 在 Ar 气氛下, 用激光微扰法(TC-7000)测定试样在 298~598 K 范围内的热导率, 样品尺寸 d 10 mm \times 1.5 mm; 根据国标 GB/T 4339—1999, 采用 DIL-402C

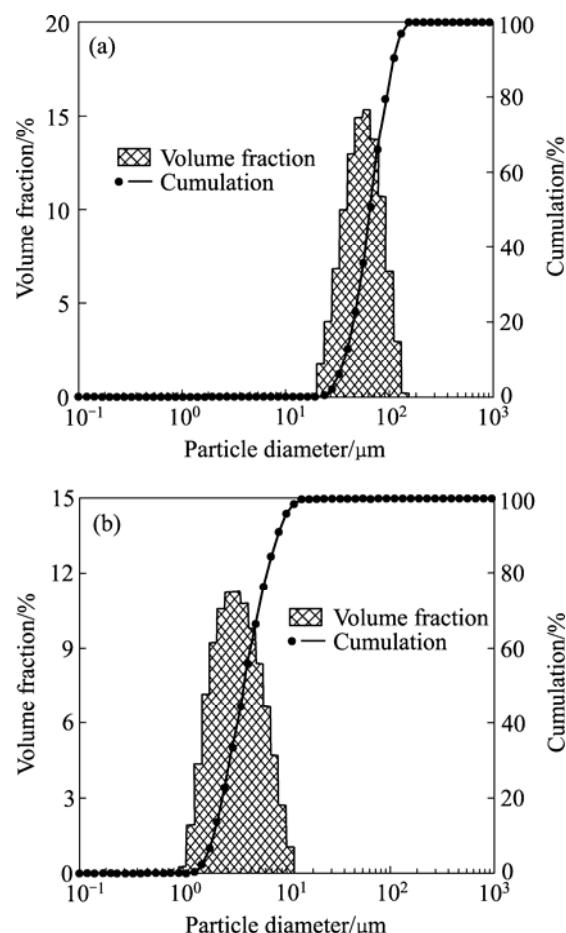


图 1 两种 W 粉的粒度分布

Fig.1 Particle size distributions of two kinds of W powders used in experiments: (a) W powder A with big particle; (b) W powder B with small particle

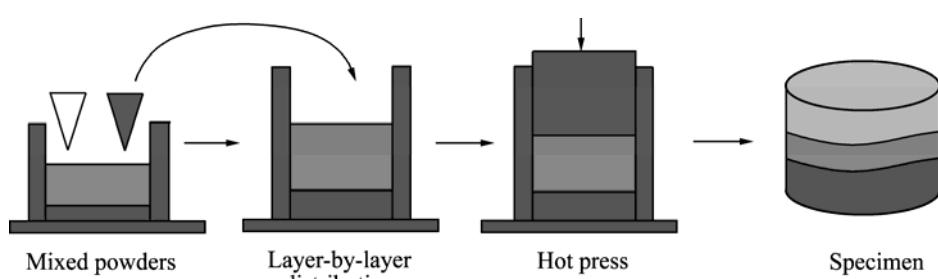


图 2 工艺流程示意图

Fig.2 Schematic diagram of processing

膨胀仪测定材料的线性热膨胀系数, 样品尺寸为 2.5 mm×3.5 mm×1.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 梯度材料的热导率

测试 W-Cu 梯度材料试样的热导性能时, 将激光微扰源置于封接面, 以模拟热沉材料在微波器件中的工况。测试结果表明, W-Cu 梯度材料的热导率为 226.4 W/(m·K)。图 3 所示为室温时 W-Cu 复合材料的热导率随 Cu 含量的变化关系。由图 3 可知, 在 W/Cu20~W/Cu50 成分范围内, 随着 Cu 含量的增加, 热导率呈线性增加, 梯度材料的热导率值(226.4 W/(m·K))高于中间层 W/Cu33 复合材料的热导率值(215.5 W/(m·K)), 而低于散热层 W/Cu50 复合材料的热导率值(240.1 W/(m·K))。这是由于在 W-Cu 梯度材料中, 封接层 W/Cu20 与中间层 W/Cu33 的热交换能力以及中间层 W/Cu33 与散热层 W/Cu50 之间的热交换能力分别高于 W/Cu20 复合材料和 W/Cu33 复合材料各自与空气的热交换能力, 因此, W-Cu 梯度材料的热导率较 W/Cu20 封接层有明显提高, 介于中间层与散热层之间。图 4 所示为热导率随温度的变化曲线。从图中可以看出随着温度的增加, W-Cu 梯度功能材料的热导率呈线性下降, 但在 300 °C 时, W-Cu 梯度材料的热导率仍达到 202.9 W/(m·K)。

2.2 线性热膨胀系数

图 5 所示为封接层 W/Cu20、中间层 W/Cu33 和散热层 W/Cu50 在 300 °C 以下范围内的线膨胀系数与温度的关系。从图中可以看出, 封接层、中间层和散热

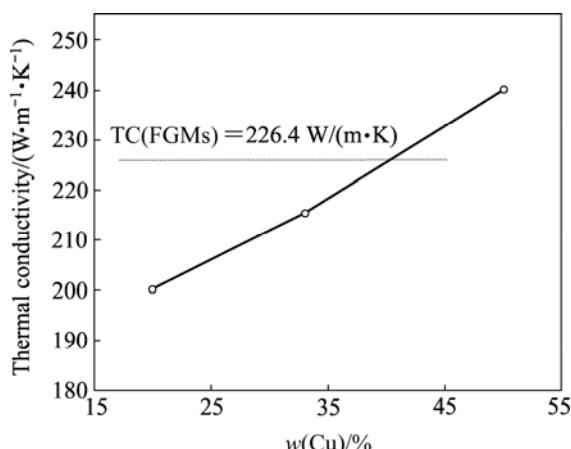


图 3 W-Cu 复合材料的热导率随 Cu 含量的变化

Fig.3 Variation of thermal conductivity with mass fraction of Cu in composites

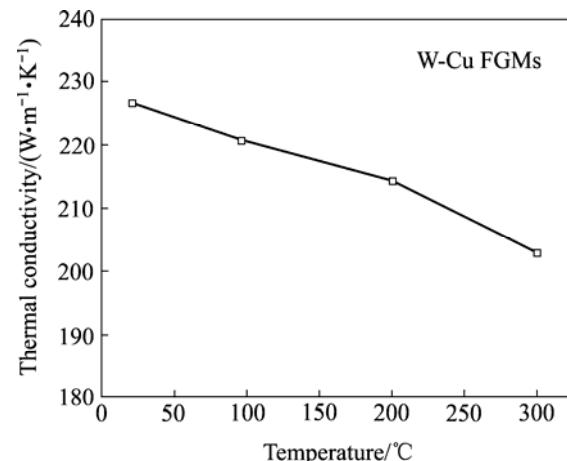


图 4 W-Cu 梯度材料的热导率随温度的变化

Fig.4 Variation of thermal conductivity with temperature for W-Cu functionally gradient materials

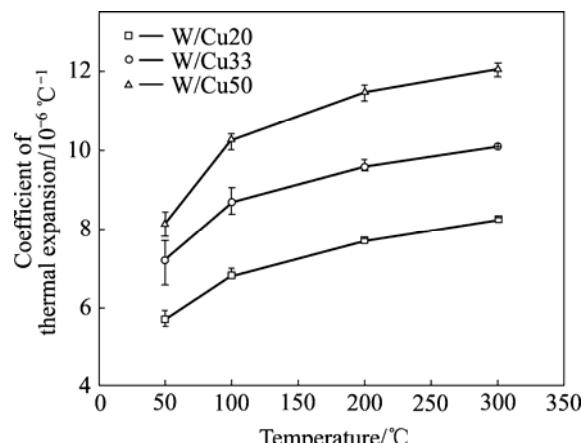


图 5 材料的热膨胀系数与温度的关系

Fig.5 Variation of coefficient of thermal expansion with temperature for materials

层的热膨胀系数随温度的增加而增加。当温度一定时, 线性热膨胀系数以 W/Cu20、W/Cu33 和 W/Cu50 的顺序增加。这是由于封接层、中间层和散热层中 Cu 含量依次增加所致。在室温~100 °C 温度范围内, 封接层的线膨胀系数为 $6.82 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。在此温度条件下, 基板材料 BeO 的线膨胀系数为 $6.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 可见封接层 W/Cu20 与基板材料 BeO 可以很好地实现热匹配。同时, 在各温度条件下, 封接层、中间层和散热层各层之间的热失配率均小于 25%, 较好地保证了功能材料内部的热匹配性。

表 1 所列为 W-Cu 梯度材料中各梯度层的热膨胀系数的理论值与实测值。其中各梯度层的热膨胀系数理论值的计算采用 Kerner 预测式估算^[16], 即:

$$\alpha_c = \alpha_w V_w + \alpha_{cu} V_{cu} +$$

$$\frac{4G_{\text{Cu}}}{K_c} \cdot \frac{(K_c - K_W)(\alpha_{\text{Cu}} - \alpha_W)V_W}{4G_{\text{Cu}} + 3K_W} \quad (1)$$

式中 α_W 和 α_{Cu} 分别为 W、Cu 两相的热膨胀系数; K_c 为 W-Cu 复合材料的体积弹性模量, 其计算公式为

$$K_c = \frac{V_W K_W + V_{\text{Cu}} K_{\text{Cu}} \left[\frac{3K_W + 4G_{\text{Cu}}}{3K_{\text{Cu}} + 4G_{\text{Cu}}} \right]}{V_W + V_{\text{Cu}} \left[\frac{3K_W + 4G_{\text{Cu}}}{3K_{\text{Cu}} + 4G_{\text{Cu}}} \right]} \quad (2)$$

式中 K_W 和 K_{Cu} 分别为 W 和 Cu 两相的体积弹性模量; G_W 和 G_{Cu} 分别为 W 和 Cu 两相的剪切弹性模量。

从表 1 列出的数据可以看出实测值与采用 KERNER 估算准则计算的理论值非常的接近(误差低于 6%), 说明 W 颗粒在两相复合材料中起到良好地控制材料整体的热膨胀系数的作用, 体现采用热压制备 W-Cu 复合材料的热膨胀系数具有良好的可控性和可设计性。

表 1 室温~300 °C 范围内 W-Cu 梯度材料各梯度层热膨胀系数的理论值与实测值

Table 1 Experimental value and theoretical value of CTE of each gradient layer in W-Cu FGMs from room temperature to 300 °C

Gradient layer	$\alpha_{\text{exp}}/ (10^{-6} \text{ °C}^{-1})$	$\alpha_{\text{theo}}/ (10^{-6} \text{ °C}^{-1})$	Error/ %
W/Cu20	8.25	8.52	3.17
W/Cu33	10.1	10.51	3.90
W/Cu50	12.0	12.65	5.14

2.3 耐热冲击和热疲劳性能

图 6 所示为 W-Cu 梯度材料热冲击实验方案示意图, 测试温度范围为 300~800 °C, 温度间隔为 100 °C。试样在所定温度测试点保温 10 min, 然后进行水淬。图 7 所示为在不同温度下淬火后 W-Cu 功能梯度材料的外观形貌。从样品的形貌可以看出, 即使加热至 800 °C 进行急冷, W-Cu 梯度功能材料也没有发生明显的翘曲变形、分层或开裂等现象。

微波器件工作时, 热沉材料要经历反复升温、降温过程, 且工作温度一般为 100 °C 左右。本文选取 500 °C 进行反复急冷, 以测试材料的热疲劳性能。实验方案为在 500 °C 下反复进行加热—保温(10 min)—水淬(水的温度 21.5 °C)试验。图 8 所示为在 500 °C 连续重复加热—保温—水淬 50 次后, W-Cu 梯度功能材料的外观形貌。从图中可以看出, 样品没有发生翘曲变形、开裂等现象。根据以上结果可以判断, W-Cu 梯度材料具有良好的抗热冲击和热疲劳性能。

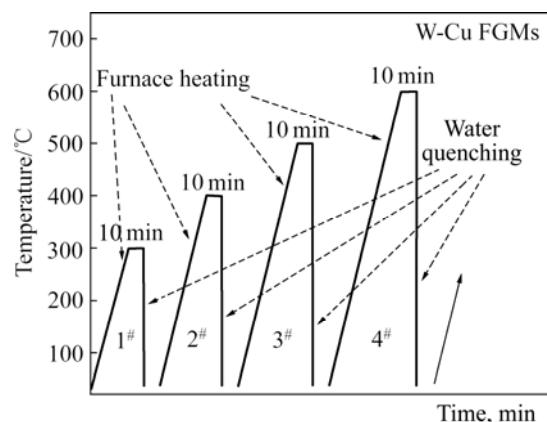


图 6 W-Cu 梯度材料热冲击实验示意图

Fig.6 Scheme of thermal shock test for W-Cu functionally gradient materials

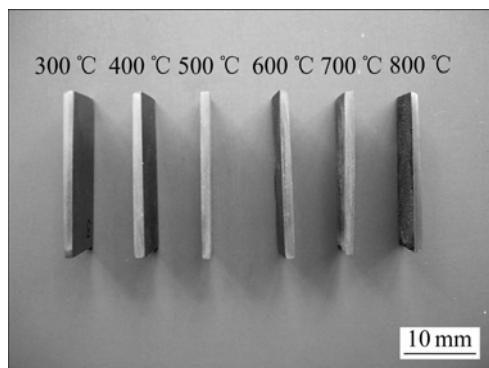


图 7 在不同温度下淬火后 W-Cu 功能梯度材料的外观形貌

Fig.7 Images of W-Cu functionally gradient material specimens after quenching at different temperatures

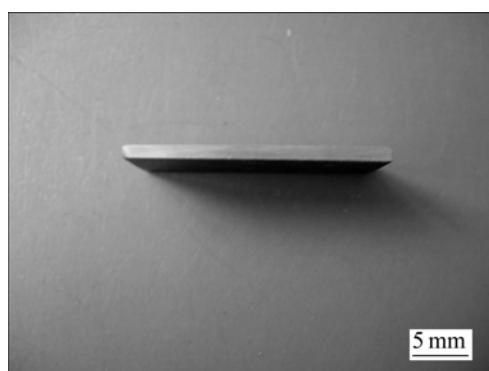


图 8 W-Cu 梯度材料在 500 °C 下反复水淬 50 次后试样的形貌

Fig.8 Appearance of W-Cu functionally gradient material sample after being quenched 50 times at 500 °C

3 结论

1) 采用不同粒度配比和热压法制备 W-Cu 梯度功能

材料的室温热导率为 $226.4\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，介于中间过渡层和散热层之间，随着测试温度的增加，热导率呈线性降低， $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的热导度为 $202.9\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

2) 在室温~ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内，W-Cu 梯度材料封接层 W/Cu₂₀ 的线性热膨胀系数为 $6.82\times 10^{-6}/\text{^{\circ}C}$ ，可实现与 BeO 基板材料良好的热匹配；各梯度层的实测值与理论值十分接近，具有良好的可控性和可设计性。

3) 所制备的 W-Cu 梯度材料具有良好的耐热击和热疲劳性能，加热至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水淬，梯度材料没有明显的翘曲和开裂等现象； $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水淬的次数达到 50 次以上。

REFERENCES

- [1] KIM Y D, OH N L, OH S T, MOON I H. Thermal conductivity of W-Cu composites at various temperatures[J]. Mater Lett, 2001, 51: 420~424.
- [2] JOHNSON J L, GERMAN R M. Factors affecting the thermal conductivity of W-Cu composites[J]. Adv Powder Metall Part Mater, 1993, 4: 201~213.
- [3] GERMAN R M. Model for the thermal properties of liquid-phase sintered composites[J]. Metall Trans A, 1997, 24: 1745~1742.
- [4] MOON I H, KIM E P, PETZOW G. Full densification of loosely packed W-Cu composite powders[J]. Powder Metall, 1998, 41(1): 51~57.
- [5] GASIK M. Micromechanical modeling of functionally graded materials[J]. Compout Mater Sci, 1998, 13: 42~55.
- [6] JEDAMZIK R, NEUBRAND A, RODEL J. Functionally graded materials by electrochemical processing and infiltration: Application to tungsten/copper composites[J]. J Mater Sci, 2000, 35: 477~482.
- [7] LI S B, XIE J X. Processing and microstructure of functionally graded W/Cu composites fabricated by multi-billet extrusion using mechanically alloyed powders[J]. Compos Sci Technol, 2006, 66(13): 2329~2336.
- [8] LUO Y G, PAN W, LI S Q, WANG R G, LI J Q. A novel functionally graded material in the Ti-Si-C system[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 345: 99~105.
- [9] 谢建新, 李世波, 曲选辉. 一种钨铜梯度热沉材料及其制备方法: CN ZL03142678.6[P]. 2004-12-22.
- [10] 刘彬彬, 谢建新. W-Cu 梯度热沉材料的成分与结构设计[J]. 稀有金属, 2005, 29(5): 757~761.
- [11] LIU Bin-bin, XIE Jian-xin. Design of component and structure for tungsten/copper heat-sink gradient materials[J]. Rare Metals, 2005, 29(5): 757~761.
- [12] YEO J G, JUNG Y G, CHOI S C. Design of microstructure of $\text{ZrO}_2/\text{SUS316}$ functionally graded materials by tape casting[J]. Mater Lett, 1998, 37: 304~311.
- [13] GASIK M, LILIU R. Evaluation of properties of W-Cu functional gradient materials by micromechanical model[J]. Comput Mater Sci, 1994, 3: 41~49.
- [14] ZHANG W Q, XIE J X, WANG C Z. Properties of 316L/PSZ composites fabricated by means of extrusion forming and gas-pressure sintering[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 382: 387~394.
- [15] ZHANG W Q, XIE J X, WANG C Z. Fabrication of multilayer316L/PSZ gradient composite pipes by means of multi-billet extrusion[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 382: 371~377.
- [16] 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.
- [17] LIU Bin-bin, LU Yan-na, XIE Jian-xin. Fabrication of W-Cu functionally gradient material with nearly full density by hot press[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(9): 1410~1416.
- [18] KERNER E H. The elastic and thermo-elastic properties of composite media[J]. Proc Phys Soc B, 1956, 69: 808~813.

(编辑 龙怀中)