

文章编号: 1004-0609(2005)11-1864-05

挤压铸造法制备高致密 Mo/Cu 及其导热性能^①

陈国钦, 朱德志, 占 荣, 张 强, 武高辉
(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用专利挤压铸造方法制备了 3 种 Mo 体积分数分别为 55%、60% 和 67% 的 Mo/Cu 复合材料, 并对其微观组织和导热性能进行了研究。结果表明: Mo 颗粒分布均匀, Mo/Cu 界面干净, 不存在任何界面反应物和非晶层; 复合材料组织均匀、致密, 且致密度高达 99% 以上; 复合材料的热导率为 220~270 W/(m·K), 并随着 Mo 含量的增加而降低。混合定律(ROM)较好地预测了 55% Mo/Cu 复合材料的热导率, 而采用 Maxwell 模型和 H-M 模型的计算值与 60% 和 67% Mo/Cu 复合材料的热导率测试值一致。

关键词: Mo/Cu 复合材料; 致密度; 热导率

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

Highly dense Mo/Cu composites fabricated by squeeze casting and their thermal conduction properties

CHEN Guo-qin, ZHU De-zhi, ZHAN Rong, ZHANG Qiang, WU Gao-hui
(School of Materials Science and Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Mo/Cu composites with Mo volume fractions of 55%, 60% and 67% were fabricated by the patented squeeze-casting technology, and the microstructures and thermal conduction properties of the Mo/Cu composites were investigated. The results show that Mo particles are homogeneous and uniform, and the Mo/Cu interfaces are clean and free from interfacial reaction products or amorphous layers. The relative density of the Mo/Cu composites is higher than 99%. The thermal conductivity of Mo/Cu composites is 220~270 W/(m·K), which can meet the demands of high thermal conductivity for electronic package. The thermal conductivities of Mo/Cu composites decrease with the increase of Mo volume fraction. The ROM model can well predicate the thermal conductivities of 55% Mo/Cu composites, while the values calculated by Maxwell model and H-M Model agree well with the thermal conductivities of 60% and 67% Mo/Cu composites.

Key words: Mo/Cu composites; density; thermal conductivity

Mo/Cu 复合材料具有优良的导热、导电性能以及可设计的热膨胀系数, 近年来在大规模集成电路和大功率微波器件中作为基片、嵌块、连接件和散热元件得到了迅速的发展^[1-3]。随着电子器件和产品向大功率、高性能, 小型化方向发展, 对 Mo/Cu 复合材料的综合性能要求越来越高, 主要表现

在高致密度(> 98%) 和低气体含量等方面, 其中致密度是影响材料热导率和电导率的关键因素^[4-7]。传统的熔渗烧结和液相烧结制备 Mo/Cu 复合材料已很难满足高致密度的要求, 采用化学活化烧结(添加 Ni、Co 等活化烧结元素)和机械合金化(粉末高速球磨)等制备技术可加速致密化过程, 提高致

① 基金项目: 哈尔滨市科技攻关计划资助项目(2005AA5CG041)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 陈国钦(1978-), 男, 博士研究生

通讯作者: 陈国钦, 电话: 0451-86412164; E-mail: chenguoqin@hit.edu.cn

密化程度,但由于活化剂和球磨介质等杂质的引入,严重影响了 Mo/Cu 复合材料的导热和导电性能^[8-11]。因此,Mo/Cu 复合材料的制备工艺必须要有一个新的飞跃。

本文作者采用工艺简单和成本较低的专利挤压铸造方法^[12],制备了致密度为 99% 以上,体积分数为 55%,60% 和 67% 的 3 种 Mo/Cu 复合材料,并对材料的微观组织和导热性能进行了测试与分析。

1 实验

1.1 Mo/Cu 复合材料制备

选取粒径为 3 μm 的金属 Mo 颗粒为增强体,选用导热性较好、成本较低的普通商业纯铜 T3 作为基体合金,其化学成分(质量分数)为 99.7% Cu,0.01% As,0.05% Fe,0.2% Ni,0.01% Pb,0.05% Sn,0.1% O,杂质总和小于 0.3%。Mo 颗粒和 T3 纯铜的基本性能如表 1 所列^[13]。

Mo/Cu 复合材料采用自排气挤压铸造专利技术制备。其工艺流程:首先将一定粒径和含量配比的 Mo 颗粒装入模具,制成体积分数分别为 55%、60% 和 67% 的颗粒预制件,并于 1 173~1 373 K 保温,再将铜液于 1 473~1 673 K 浇铸,迅速加压至 75 MPa,保温 5 min 后脱模,得到 Mo/Cu 复合材料。具体制备工艺流程如图 1 所示。

1.2 复合材料性能测试

铸态复合材料组织在 OLYMPUS PMG3 光学显微镜和 Philips CM-12 透射电镜(TEM)上观察。

性能测试前,将材料于 973 K 保温 1.5 h,于真空炉中冷退火处理。采用排水法测试复合材料的真实密度,其与理论密度的比值即为复合材料的致密度。复合材料热导率测试采用德国 Thermal Diffusivity NETZSCH LAF 427 Analysis 激光导热分析仪,样品尺寸为 d12.7 mm×3.0 mm,两端面用金

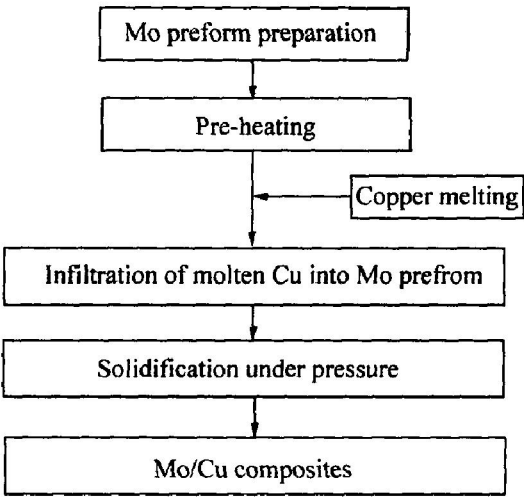


图 1 Mo/Cu 复合材料的制备工艺
Fig. Fabrication process of Mo/Cu composites

相砂纸磨光,测试温度为 298~773 K,升温速度为 5 K/min。

2 结果与分析

2.1 微观组织

Mo/Cu 复合材料的显微组织如图 2 所示。由图 2 可看出,复合材料的组织均匀、致密,无杂质和气孔。由于采用了自排气挤压铸造专利技术,在制备过程中可有效去除材料中的气体,获得高致密度的复合材料。这对于电子封装复合材料是很有利的,致密的组织不但可以提高复合材料的热导率,还能提高材料的力学性能。

界面及界面效应的存在是影响复合材料性能发挥的重要因素。图 3 所示为 60% Mo/Cu 复合材料界面的 TEM 像。由图 3 可看出,Mo/Cu 界面干净、平滑,不存在任何界面反应物和非晶层,也没有观察到 Mo 颗粒的溶解现象。

2.2 致密度

图 4 所示为 Mo 含量对 Mo/Cu 复合材料致密

表 1 Mo 和 Cu 的基本性能

Table 1 Properties of Mo and Cu

Metal	Density/ (g·cm ⁻³)	Thermal expansion coefficient/ (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Poission's ratio	Elastic modulus/ GPa	Shear modulus/ GPa	Bulk modulus/ GPa
Mo	10.22	4.9	145	0.32	324	123	300
Cu	8.96	17.0	392	0.33	110	41	108

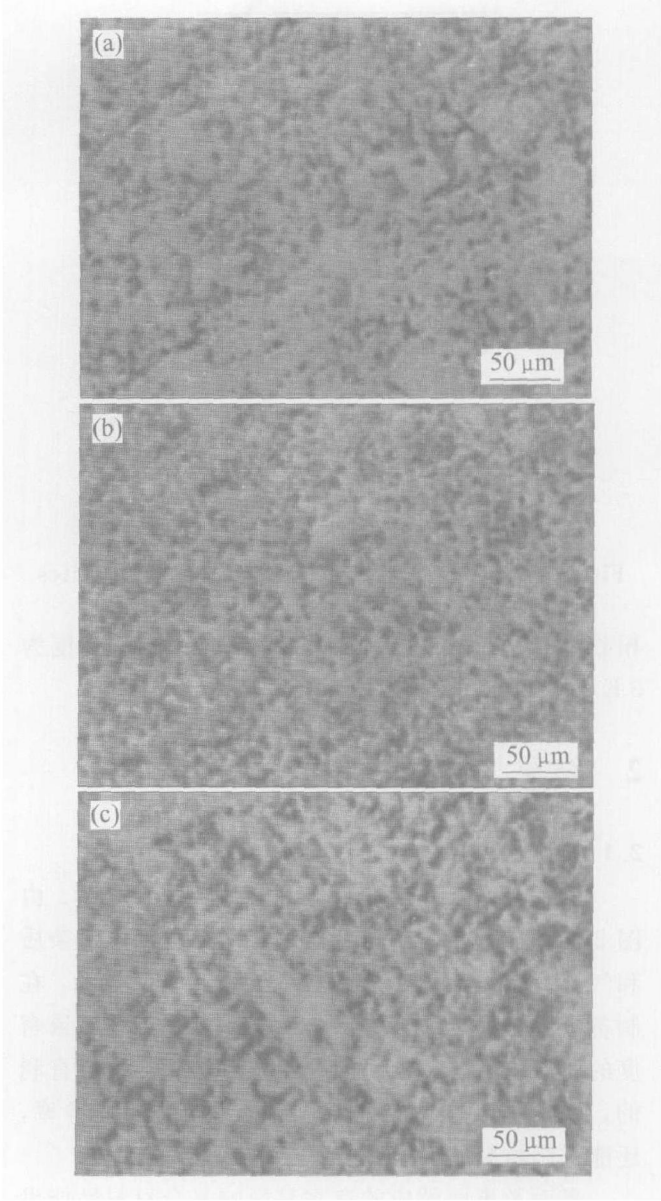


图 2 Mo/Cu 复合材料的金相组织

Fig. 2 Microstructures of Mo/Cu composites
(a) —55% Mo/Cu; (b) —60% Mo/Cu; (c) —67% Mo/Cu

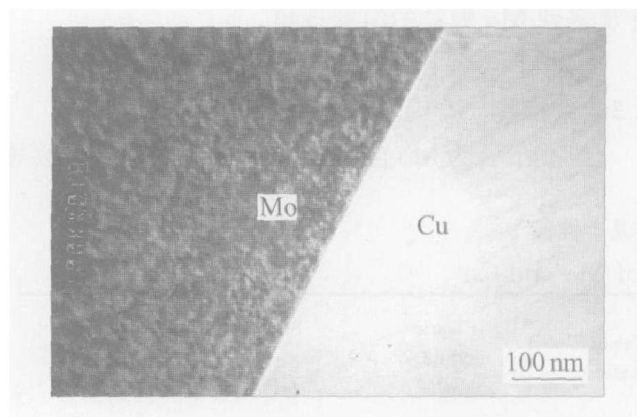


图 3 Mo/Cu 复合材料界面的 TEM 像

Fig. 3 TEM image of Mo/Cu composite interfaces

度的影响。由图 4 可看出, 随着 Mo 体积分数的增加, 复合材料的致密度呈下降趋势。这是由于 Mo 含量的增加, 一方面使 Mo 颗粒之间的间隙减小; 另一方面导致 Mo 颗粒间相互接触的界面增加, 易产生 Mo 团聚, 且两者均增加了 Cu 向 Mo 颗粒预制块内部浸渗的难度。但本研究 3 种复合材料的致密度均为 99.2%~99.5%, 完全符合电子封装对材料高致密性(>98%) 的要求。

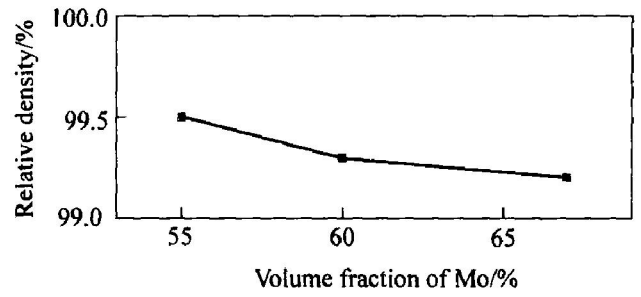


图 4 Mo/Cu 复合材料致密度与 Mo 含量的关系

Fig. 4 Relationship between volume fraction of Mo and relative density of Mo/Cu composites

2.3 热导率

3 种不同体积分数 Mo/Cu 复合材料热导率与温度的关系如图 5 所示。从图 5 可看出, Mo/Cu 复合材料热导率都超过 200 W/(m·K), 完全满足电子封装对材料高导热的要求。且复合材料的热导率随 Mo 含量的增加而降低, 但随着温度的升高, 复合材料热导率变化不大。

颗粒增强复合材料的热导率不仅取决于各组成相的热导率和体积分数, 而且还与材料的致密度、界面状态以及颗粒的形状和分布均匀性有一定的关系。目前, 计算复合材料热导率的理论模型主要有以下 3 种^[14~16]:

1) 混合定律(ROM):

$$\lambda = \lambda_m \cdot x_m + \lambda_p \cdot x_p$$

2) 麦克斯韦(Maxwell)研究了两相和多相混合物的导热性能, 得到了热导率的表达式为

$$\lambda = \lambda_m \cdot \left[\frac{1 + 2r - 2x_p(r - 1)}{1 + 2r + x_p(r - 1)} \right] \quad (2)$$

3) Hatta 和 Taya 等基于 Eshelby 等效夹杂理论, 综合考虑了不同增强体形状的影响, 得到了复合材料有效热导率的一般形式。对于颗粒增强复合材料, 其热导率计算公式为

$$\lambda = \lambda_m \cdot \left[1 + \frac{x_p}{\frac{1}{3}(1 - x_p) + \frac{\lambda_m}{\lambda_p - \lambda_m}} \right] \quad (3)$$

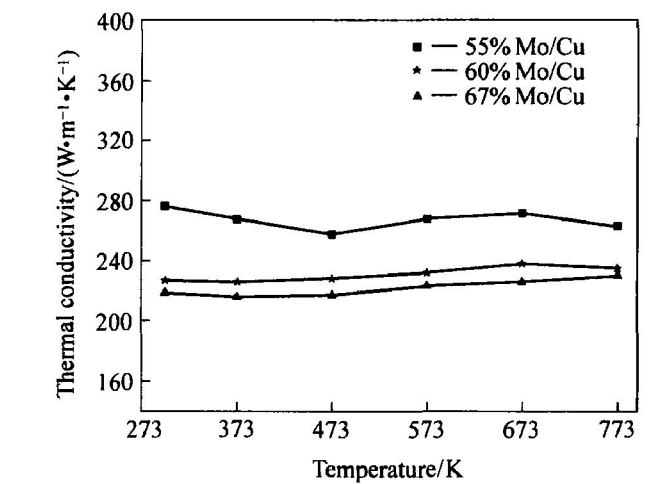


图 5 Mo/Cu 复合材料的热导率随温度变化的关系

Fig. 5 Relationship between thermal conductivity of Mo/Cu composites and temperature

式中 λ 为热导率; x 为体积分数; 下标 c、m、p 分别代表复合材料、基体和颗粒增强体; r 为基体热导率与增强体热导率的比值。

一般地, 基体 Cu 的热导率为 $398 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, Mo 颗粒的热导率为 $142.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。通过各模型计算得到复合材料热导率, 并与实测值进行比较, 结果如表 2 所列。

表 2 复合材料热导率的计算值与实测值

Material	Thermal conductivities/($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)			
	Maxwell model	H-M model	ROM	Experimental
55% Mo/Cu	250.1	249.3	266.7	276.2
60% Mo/Cu	236.9	236.7	252.9	227.1
67% Mo/Cu	219.1	218.3	233.5	223.8

从表 2 中可看出, 尽管 Maxwell 模型与 H-M 模型的出发点不同, 但预测结果都很相近。且与实测值比较可以发现, 上述两模型的计算值与 60% 和 67% Mo/Cu 复合材料热导率的实际值相符; 而 55% Mo/Cu 复合材料的热导率实测值与混合定律较为接近。本研究, 实测值与理论值较为接近的主要原因是由于复合材料组织均匀, 致密度高, 且 Mo/Cu 界面干净、平滑, 不存在任何界面反应物和非晶层。这两者都是提高颗粒增强金属基复合材料热导率的主要因素。

3 结论

1) 采用挤压铸造方法可以制备出 Mo 颗粒分布均匀、致密度为 99% 以上高体积分数的 Mo/Cu 复合材料, 且 Mo/Cu 界面干净、平滑, 不存在任何界面反应物和非晶层。

2) 60% 和 67% Mo/Cu 复合材料室温时的热导率分别为 $227.1 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $223.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 其实测值与 Maxwell 模型和 H-M 模型的计算值吻合; 55% Mo/Cu 复合材料的热导率高达 $276.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 与混合定律计算值较为接近。

REFERENCES

[1] Ali Z A, Drury O B, Cunningham M F. Fabrication of Mo/Cu multilayer and bilayer transition edge sensors [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2005, 15(2): 52-69.

[2] NAN Hai, QU Xuanhui, FANG Yucheng. Debinding and sintering of Mo/Cu alloy fabricated by powder injection molding[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S3): 64-68.

[3] Johnson J L. Powder metallurgy processing of Mo-Cu for thermal management applications[J]. International Journal of Powder Metallurgy, 1999, 35(8): 39-48.

[4] Johnston C, Young R. Advanced thermal management materials[J]. International Newsletter on Microsystems and MEMs, 2000, 2(1): 14-15.

[5] 李云平, 曲选辉, 段柏华. W-Cu(Mo-Cu) 复合材料的最新研究状况[J]. 硬质合金, 2001, 18(4): 232-236.

LI Yurping, QU Xianhui, DUAN Baohua. The new developments of tungsten-copper (molybdenum-copper) composite[J]. Cemented Carbide, 2001, 18(4): 232-236.

[6] Zweben C. Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging [J]. JOM, 1998, 50(6): 47-51.

[7] Robins M. Thermal management materials and designs [J]. Electronic Packaging and Products, 2000, 10(1): 50-59.

[8] Johnson J L, German R M. Role of solid-state skeletal sintering during processing of Mo-Cu composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A—Physical Metallurgy and Materials Science, 2001, 32(3): 605-613.

- [9] Arikawa T, Ichida A, Takegoshi E. Mechanical properties of Cu-Mo composites[J]. Journal of the Society of Materials Science Japan, 1999, 48(3): 295 - 300.
- [10] Zweben C. High performance thermal management materials[J]. Electronic Cooling Magazine, 1999, 5(3): 36 - 42.
- [11] Kirk T W, Caldwell S G, Oakes J J. Mo-Cu composites for electronic packaging applications[J]. Advances in Powder Metallurgy, 1992, 9: 115 - 122.
- [12] 武高辉, 陈国钦. 一种高致密钼/铜复合材料及其制备方法[P]. CN 200410028822. 2004-01-13.
WU Gao-hui, CHEN Guo-qin. A High Dense Mo-Cu Composite and Fabrication Method [P]. CN 200410028822. 2004-01-13.
- [13] 堵永国, 龙雁, 张家春. 电接触材料的热导率[J]. 电工合金, 1996, 2(1): 15 - 21.
DU Yong-guo, LONG Yan, ZHANG Jia-chun. Thermal conductivity of electric contact material[J]. Electric Engineering Alloy, 1996, 2(1): 15 - 21.
- [14] Hwang K S, Yang S C, Wang W S. Mo-Cu heat sinks made by co-sintering and infiltration techniques[J]. Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 1995, 3(1): 251 - 257.
- [15] WU Gao-hui, ZHANG Qiang, CHEN Guo-qin. Properties of high-reinforcement-content aluminum matrix composite for electronic packages[J]. Journal of Materials Science—Materials in Electronics, 2003, 14(1): 9 - 12.
- [16] Hasselman D P H, Lloyd F J. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance[J]. Journal of Composites, 1987, 21(6): 508 - 515.

(编辑 李艳红)