

Cu/FeNi系复合材料的热膨胀性能^①

张迎九 王志法 吕维洁 姜国圣 周洪汉 谢佑卿

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要 在实验的基础上研究了低膨胀高导热 Cu/FeNi 粉末冶金复合材料膨胀性能的影响因素。实验表明, 随着 Cu 含量增加、烧结温度升高、轧制率减小, 材料的膨胀系数增加; 而 FeNi 粒度对材料膨胀系数的影响较复杂。这是由 FeNi 和 Cu 之间的相互配比、相互扩散、FeNi 合金的特别性质以及 FeNi、Cu 在复合材料中的分布状态共同决定的。

关键词 Cu/FeNi 膨胀系数 扩散 网络 轧制

电力电子技术的飞速发展对电子材料提出了更高的要求, 同时也促进了电子材料的迅猛发展。低膨胀高导热材料作为一类重要的电子材料, 主要用于封装材料、导电框架、半导体支撑板等方面, 它们均要求有较低的膨胀系数和较高的导热系数。因为传统的单组元低膨胀高导热材料有这样或那样的缺点, 近年来, 人们开发了一大批低膨胀高导热复合材料。其总的设计思想是: 利用 Cu、Al 金属(合金)的高导热性和 Al_2O_3 、SiC、AlN、FeNi、W、Mo 等材料的低膨胀性, 采用各种复合手段, 可制造既有低膨胀性, 又有高导热性的材料。目前, 已开发出 Al/SiC 系^[1, 2]、Cu/Mo 系、Cu/W 系^[3]、Fe/堇青石系复合材料^[4], 并提出了一些计算热膨胀的模型^[5, 6]。中南工业大学材料系也开发了用于替代 W、Mo 作为半导体支撑板的 Cu/FeNi 系低膨胀高导热复合材料并通过鉴定了^[7], 该材料膨胀系数低($4 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6}/\text{K}$), 可焊性好, 成本低, 半导体生产工艺简化, 器件总热阻低。由于该材料采用粉末烧结轧制工艺, 而国外只是采用粉末冶金工艺^[8], 对其膨胀性能的研究不多; 同时, 一般低膨胀高导热复合材料所用的组元复合后性质基本不变, 而 FeNi 合金膨胀性质的影响因素较多, Cu 与 FeNi 材料烧结过程中扩散严重,

这使 Cu/FeNi 系低膨胀高导热复合材料的膨胀性能有其自身特点, 以致国内外都很少进行研究。因此, 本文在实验的基础上, 结合 FeNi 合金的特点, 系统地研究了 Cu/FeNi 系复合材料的热膨胀特点。

1 实验方法

实验样品采用粉末冶金法制造, 分别在下列条件下研究 Cu/FeNi 系低膨胀高导热复合材料的膨胀性能:

(1) Cu 粉末含量分别为 30%、35%、40% 时, FeNi(含 Ni 34.5%~60% 的多组元合金)粉末颗粒分别为 60~100 目、100~150 目、150~200 目、-200 目;

(2) Cu 粉末含量分别为 20%、25%、30%、35%, FeNi 粉末颗粒为 60~500 目时, 烧结温度分别为 900、950、1000、1040 °C;

(3) Cu 粉末含量分别为 25%、30%、35%, FeNi 粉末颗粒为 60~500 目时, 压制成药 9 mm 厚的坯块, 然后轧制, 轧制率分别为 50%、65%、75%。

膨胀系数随温度变化趋势采用日本理学公司差热分析仪测量, 试验温度范围: 室温~400 °C; 依据情况, 观察试样金相和采用 X-650

扫描电子显微镜逐点测量金相样品中 Cu 内部和 FeNi 内部 Fe、Ni、Cu 的含量。

2 实验结果

由图 1~3 可知, 随着 Cu 含量增加, 试样的膨胀系数增加, 而且一般是主导因素; 而在 Cu 含量相同的情况下, 其他条件的变化对膨胀系数的影响为: 含 Cu 30%、35% 的试样膨胀系数在 FeNi 颗粒较大或较小时都比较小, 而在 150~200 目时较大; 但是含 Cu 40% 的试样膨胀系数随颗粒的减小而减小, 直到 FeNi 颗粒为 -200 目时略有增加, 见图 1。

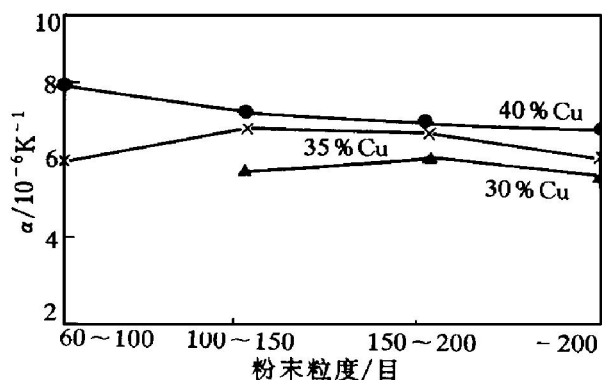


图 1 膨胀系数随 FeNi 颗粒度的变化

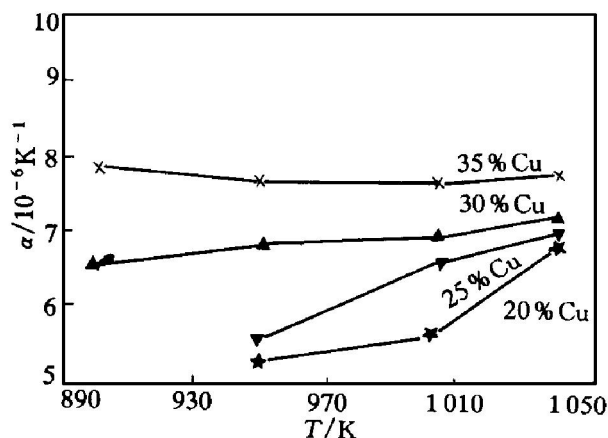


图 2 膨胀系数随烧结温度的变化

试样膨胀系数随烧结温度升高而变大, 但这种趋势随 Cu 含量的升高而变慢, 见图 2。试样膨胀系数随轧制率的增加而变小, 见图 3。

3 分析与讨论

由于 Cu 的膨胀系数远大于 FeNi, 所以 Cu/FeNi 膨胀系数随 Cu 含量的增加而增加较快, 这是显而易见的; 而其他条件下的影响则是由 FeNi 合金的特点、FeNi 颗粒与 Cu 颗粒在复合材料中的分布状态以及 FeNi 与 Cu 的相互作用决定的。

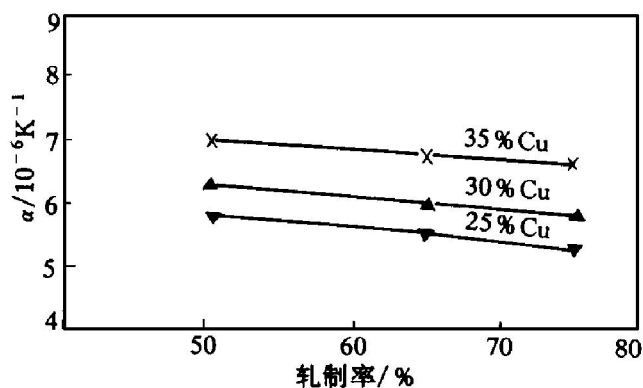


图 3 膨胀系数随轧制率的变化

FeNi 合金的膨胀系数受成分的影响较大, 以 FeNi36 为例, 在 Cu 含量不是很大的情况下, 每增加 1% Cu, 其室温膨胀系数约增加 $0.3 \times 10^{-6}/K$ ($\alpha(\text{FeNi36}) = 1.2 \times 10^{-6}/K$)^[8]。由于 FeNi 与 Cu 相互扩散, FeNi 颗粒越小, Cu 扩散进入 FeNi 颗粒所需扩散的距离越小, FeNi 颗粒中的 Cu 含量就会越多 (SEM 能谱分析表明, 60~100 目的 FeNi 颗粒中 Cu 的含量为 12.75%, 而 150~200 目的 FeNi 颗粒中 Cu 的含量为 15.06%), FeNi(Cu) 的膨胀系数就会越大, 因此整个试样的膨胀系数就会越大。

这显然不可以解释颗粒度对膨胀系数的影响, 因为颗粒在试样中的分布状态也影响复合材料的膨胀系数。FeNi 颗粒越小, 比表面积越大, 越易接触, 也即越易形成 FeNi 的网络; 反之, 则越易形成 Cu 的网络 (如图 4)。当形成 FeNi 的网络时, 膨胀系数较大的 Cu 被 FeNi 包围, FeNi 强度、硬度、弹性模量较大, Cu 的膨胀受到限制, 因此, 整个试样的膨胀系数变小; 而当形成 Cu 的网络时, Cu 的膨胀受到的

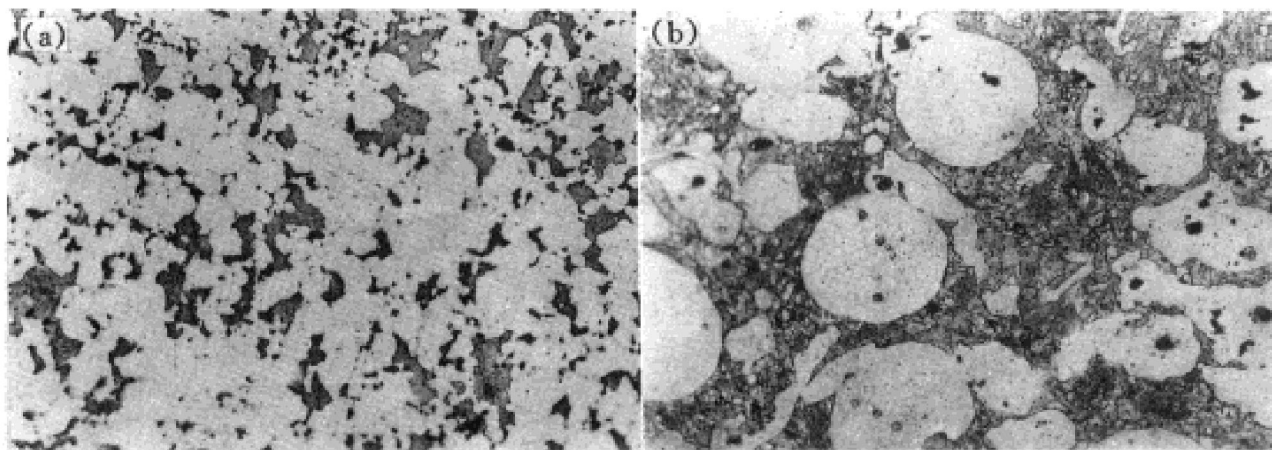


图 4 FeNi 颗粒分别为 -200 目和 60~100 目时形成的 FeNi 的网络

(a) 和 Cu 的网络(b) (白色为 FeNi, 黑色为 Cu, $\times 100$)

限制较小, 整个试样的膨胀系数变大。在 FeNi 颗粒较小时, 扩散使试样膨胀系数变大的效应较明显, 而 FeNi 网络限制 Cu 的膨胀的效应也较明显, 因此整个试样的膨胀系数不大; 在 FeNi 颗粒较大时, 虽然 Cu 的膨胀受到的限制小, 但扩散使试样膨胀系数变大的效应也较弱, 故整个试样的膨胀系数不大。但是, FeNi 颗粒不是很大也不是很小时, 扩散使试样膨胀系数变大的效应不是太小, Cu 的膨胀受到的限制也不是很大, 倒显得整个试样的膨胀系数较大。这就是含 Cu 量为 30%、35% 的试样的膨胀系数在 FeNi 颗粒为 150~200 目时膨胀系数较大的原因。由于含 40% Cu 的试样在 FeNi 颗粒较大时能形成相当好的 Cu 的网络, 估计这使膨胀系数增大的作用比扩散使 FeNi 膨胀系数增大的作用要大, 因此随着 FeNi 颗粒减小, 试样的膨胀系数减小, 直到 FeNi 颗粒小于 200 目, 扩散能起较大作用时, 膨胀系数才略有上升。

温度是影响扩散的一个重要参数, 一般温度升高, 扩散能较大地增加, 其结果会使 FeNi 内部的 Cu 含量增加, 膨胀系数增大, 因此, Cu/FeNi 复合材料的总的膨胀系数随温度上升而变大。同时, Cu 含量越多, FeNi 中扩散到相似的 Cu 含量所需的温度越低(FeNi 中 Cu 含量达到较多时, Cu 含量使 FeNi 的膨胀系数增加

的速度变小), 在一定温度范围内, 温度对 FeNi 的膨胀系数的影响较小, 因此 Cu 含量升高, 试样总的膨胀系数随温度的变化变缓。

由于 FeNi 合金的膨胀系数与形变有关^[8], 形变率越大, 膨胀系数越小, 因此, 试样经过 50%、65%、75% 冷轧后, 总的膨胀系数变小, 且轧制量越大, 膨胀系数越小。

另外, 在实验时如果利用加和规律 $\alpha = V_1 \alpha_1 + V_2 \alpha_2$ 预测材料的膨胀系数, 就会发现, 低温的膨胀系数测量值与预测值较接近, 而高温的膨胀系数测量值与预测值相差较远(见图 5)。其原因估计与 FeNi 合金体弹性模量(压缩系数)随温度变化有关, 实际上, 所有较准确计算膨胀系数的公式都包含弹性模量

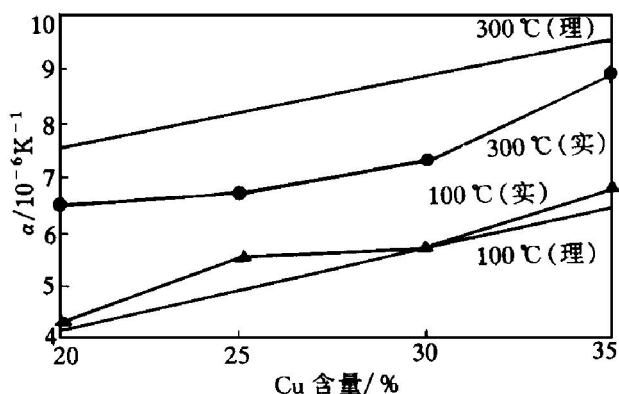


图 5 试样在 100 °C 和 300 °C 时的实验值与预测值

项^[5, 6]。一般合金(金属)随温度上升,体弹性模量下降(压缩系数变大),但 FeNi 合金的压缩系数在一定的温度范围内却随温度上升而下降,这是由于 FeNi 合金的 Invar 效应引起的。因此, Cu/FeNi 材料在高温下的膨胀系数更受 FeNi 的膨胀系数的影响,更接近 FeNi 膨胀系数而远离预测值。如果测量温度再上升, FeNi 合金的 Invar 效应消失, Cu/FeNi 材料的膨胀系数直线升高,这就是另外的问题了。

4 结论

(1) 随着 Cu 含量增加, Cu/FeNi 复合材料的膨胀系数变大。

(2) 温度升高, 扩散增强, FeNi 合金的膨胀系数增大, Cu/FeNi 复合材料膨胀系数亦增大;但随着 Cu 含量增加, FeNi 内部达到一定的 Cu 含量所需的温度越低, 膨胀系数随温度的变化越慢, 因此, 随着 Cu 含量增加, Cu/FeNi 复合材料的膨胀系数随温度的变化越慢。

(3) 由于 FeNi 合金的膨胀系数受形变率的影响, 故随着轧制率的增加, Cu/FeNi 复合材料的膨胀系数减小。

(4) FeNi 粉末颗粒越大, 越易形成 Cu 网络, 越有使 Cu/FeNi 复合材料的膨胀系数增大

的趋势, 但 Cu 扩散到 FeNi 颗粒内部亦越不容易, FeNi 受扩散的影响而膨胀系数增大的趋势也越小, 因此 Cu/FeNi 复合材料的膨胀系数是这两方面作用的结果, 不是单调增大或减小。

(5) FeNi 合金压缩系数随温度升高而减小, 一般金属压缩系数随温度的升高而增大, 温度升高, Cu/FeNi 复合材料膨胀系数受 FeNi 的影响变大, 其结果是材料低温膨胀系数实验值比高温膨胀系数实验值更接近加和规律。

参考文献

- 1 Geiger A K, Jackson M. Adv Mater Proc, 1991, 139(7): 23.
- 2 Zweben Carl. JOM, 1992, 44(7): 15.
- 3 German Randall M, Hens Karl F, Johnson John L. The International Journal of Powder Metallurgy, 1994, 30(2): 205.
- 4 Klein Lori Shaw, German Randall M. The International Journal of Powder Metallurgy, 1988, 24(1): 39.
- 5 Vaidya Rajendra U, Chawla K K. Comp Sci Tech, 1994, 50: 13.
- 6 German Randall M. Metall Trans A, 1993, 24A: 1745.
- 7 湖南省科学技术委员会. 科学技术成果鉴定证书, 湘科鉴字[1996]第 091 号, 登记号 960392, 1996 年 8 月.
- 8 何开元. 精密合金材料学. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 172.

THERMAL EXPANSION PROPERTIES OF Cu/FeNi COMPOSITE

Zhang Yingjiu, Wang Zhifa, Lu Weijie, Jiang Guosheng, Zhou Honghan, Xie Youqing

Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT On the basis of experiments, the affecting factors of the thermal expansion coefficient of low thermal expansion, high thermal conductivity composite Cu/FeNi made by powder metallurgy have been investigated. The experimental results show that, the thermal expansion of this material increases with the increase of rolling ratio, while the effect of the size of FeNi on it is more complicated. It is considered that, all properties above are determined by the ratio of Cu content to FeNi content, the diffusion between FeNi and Cu, the special properties of FeNi and the distribution of FeNi and Cu in this composite.

Key words Cu/FeNi thermal expansion diffusion network rolling ratio

(编辑 彭超群)