

钨铜生坯在连续液相烧结中的致密化行为

汪维金, 周智耀, 詹土生, 杨 宁, 朱玉斌

(上海大学, 上海 200072)

摘 要: 采用差热分析、密度测定和显微组织观察等手段, 对钨铜超薄生坯在连续液相烧结中的致密化行为进行了研究。采用孔隙反向迁移理论较好地解释了钨铜薄板生坯连续液相烧结的致密化机制。

关键词: 钨铜; 生坯; 连续液相烧结; 致密化; 孔洞反向迁移

中图法分类号: TF 124.5⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0730-04

钨铜复合材料兼具钨的高熔点、高密度、低膨胀系数和铜的高导热、高导电等特性而备受青睐, 作为电接触和电极材料早已获得了成功的应用。随着微电子技术的发展, 在大功率集成电路和微波器件中, 钨铜作为基板和热沉材料亦具有广阔的应用前景^[1]。

目前, 针对钨铜材料国内外普遍采用的制造方法主要是烧结-熔渗法和混粉烧结法。尽管前者所制得的产品具有很高的骨架强度和相对密度, 相关文献对其致密化机制也进行了大量报导^[2-5], 但熔渗后需要进行机加工以去除多余的金属铜, 增加了额外的工序和费用, 降低了材料的利用率。此外, 骨架强度高使得该材料难以进行进一步的压延变形而制得薄板材或箔材, 作为电子封装材料应用受到一定的限制。

采用混粉烧结法制备钨铜薄板需要经过制坯、烧结和压延加工等主要工序, 其中烧结是整个工艺流程中的重要环节, 烧结质量的好坏是决定该材料性能高低、以及能否进行进一步压延加工的关键。本实验在前人研究工作的基础上, 采用氢气保护下的连续液相烧结钨铜试样, 对钨铜生坯的连续液相烧结行为和致密化机制进行系统的研究, 为完善混粉烧结工艺和优质烧结材料的制备奠定基础。

1 实 验

本实验拟对具有较大应用潜力的 W-15Cu 材料的烧结致密化行为开展研究工作。试样制备工艺路线为: 配粉→混粉→压坯→烧结→取样。实验所用的钨和铜金属粉末形貌如图 1 所示, 钨粉的颗粒大小在 1~3 μm 之间, 铜粉颗粒大小在 0.8~1.5 μm 之间。

将钨、铜两种金属粉末按 85:15 质量百分比进行称重配粉, 并在双锥型混料机中进行 2 h 的充分混合,

然后压制成 1.0 mm×25 mm×60 mm 的超薄板坯试样。将粉压生坯试样在氢气保护下进行连续液相推舟式高温烧结, 烧结温度为 1400 $^{\circ}\text{C}$ 。为了准确判定烧结试样在快速推到冷却带前所处的位置及温度值, 首先对实验用炉在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 时的温度分布进行了准确测量, 如图 2 所示。测量时采用铂铑/铂热电偶从炉子的进口端和出口端同时进行温度测量, 并对两次测量结果进行归一化处理, 高温区的长度约为 6 cm。实验中把粉末生坯试样放在钼舟里, 以适当的速度推入烧结炉, 到达预定位置后停留 10 min。为了研究连续液相烧结过程中试样的致密化行为, 分别将处于不同温区正在烧

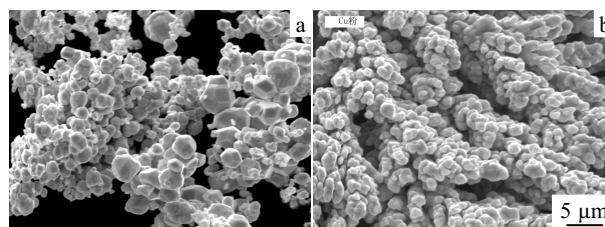


图 1 实验用元素粉末形貌

Fig.1 Morphological of elemental powders: (a) W and (b) Cu

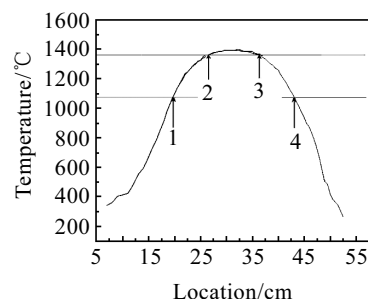


图 2 实验用烧结炉的炉温分布及取样位置

Fig.2 Temperature distribution of the furnace and sample locations

收到初稿日期: 2008-03-31; 收到修改稿日期: 2009-01-08

作者简介: 汪维金, 男, 1978 年生, 硕士生, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072, 电话: 021-56339290, E-mail: wwjlh2006@163.com

结的试样迅速推到冷却带, 以最大限度地保留试样的烧结状态和组织形貌。

图3给出了升温速率为10 °C/min时钨铜压坯的DTA曲线。从图中可以看出, 在铜的熔点1085 °C附近出现了吸热峰, 该温度为铜的固-液相转变点。另据文献报道, 在1370 °C左右钨铜两相的润湿角接近0度。本实验在前期差热分析的基础上共选取4个温度点作为研究对象(如图2中箭头所示位置)。并将每个温度的烧结试样切割为前、中、后3个小试样, 分别标识为a、b、c, 以供进一步细化研究, 如表1所示。

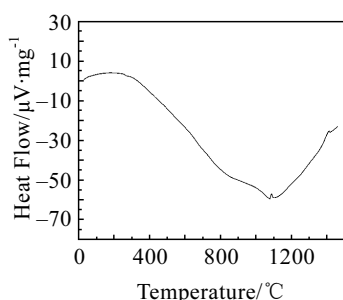


图3 钨铜生坯的 DTA 曲线

Fig.3 DTA curve of W-Cu green compact

表1 烧结试样的炉中取样位置及对应的烧结温度

Table 1 Sample locations in sintering furnace and correspond temperatures

Heading	Entrance → Exit			
Locations	1	2	3	4
Distance/cm	20	27	35.5	43
Temperature/°C	1085	1370	1370	1085
Serial number	1a 1b 1c	2a 2b 2c	3a 3b 3c	4a 4b 4c

用X射线衍射方法标定烧结试样中物相的类型。用扫描电子显微镜(SEM)和数码金相显微镜观察烧结前钨铜生坯及烧结后钨铜合金的显微组织。在精度为10⁻⁵ g的分析天平上用排水法测定样品的密度, 测量中采用凡士林封孔, 减小孔隙对测量结果的影响。

2 结果与讨论

2.1 烧结试样物相分析

从图3差热DTA曲线可以观察到钨铜烧结过程中只有铜的固液转变吸热峰, 并无其他物理或化学反应; 图4所示为W-Cu烧结坯的XRD图谱。可以看出, 烧结坯中只有钨相和铜相, 并无新相生成, 与差热分析结果吻合。

2.2 连续液相烧结试样的密度变化

连续液相烧结试样在炉中的4个不同位置的密度变化如图5所示。从图中可以看到, 不同位置的试样密度分布都是右端(近出口端)高于左端(近进口端), 即

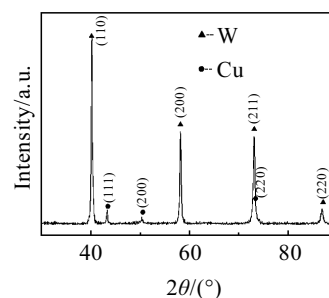


图4 钨铜烧结坯的 XRD 图谱

Fig.4 XRD Pattern of W-Cu

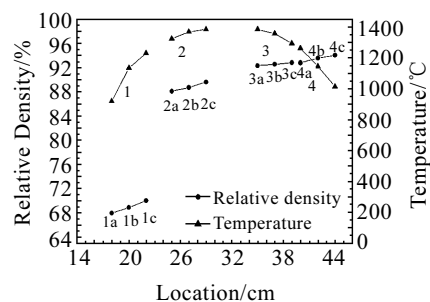


图5 不同烧结温度烧结试样的密度变化

Fig.5 The relative density of samples sintered at different temperature

小试样c的密度高于a、b。烧结前生坯的相对密度均为59%左右。当试样到达位置1时, 此处温度为1085 °C, 经10 min保温后, 试样相对密度提高到70%左右, 且同一试样前后端不同区域密度相差约3%, 如图5中1所示; 当试样到达位置2时, 此处温度为1370 °C, 经10 min保温后, 相对密度已经提高到90%左右, 同一试样前后端不同区域密度相差约2%, 如图5中2所示; 然而, 当试样在位置3保温10 min后, 尽管此处温度与2号位置相当, 但试样的相对密度进一步提高, 达到93%, 且同一试样前后端不同区域密度差进一步缩小到1%左右; 当烧结试样进一步运行到4号位置时, 此处温度降低到1085 °C, 试样的相对密度进一步提高到94%左右, 但同一试样前后端密度差有进一步加大趋势, 达2%, 如图5中4所示。以上现象说明, 钨铜生坯在1号位置由于铜的渐渐熔化, 密度逐渐升高, 但此时铜并没有全部变为液相, 所以密度不是很高; 到达2号位置时铜继续熔化, 钨铜两相有较好的润湿性, 促进了密度的提高; 在到达3号位置前, 经历了完全的高温区, 这段时间液相的铜填充到颗粒的孔隙里, 使得密度又有所增加; 到达4号位置时, 从高温区先出来的小试样中的铜逐渐地由液相转变为固相, 这个过程有利于试样里的气体缓慢地排出, 减少闭孔的数量和尺寸, 试样的密度进一步增加。

2.3 连续液相烧结试样的显微组织

图 6 为在位置 1 试样的显微组织。试样位于接近铜熔点的位置，铜逐渐熔化，生板坯中出现很多形状不规则的、大小不一的连孔或者通孔。但是从试样前后不同位置的组织可以看出，气孔随着铜的熔化逐渐地被液相的铜所填补，气孔逐渐变小，形状逐渐变规则，此时生板坯中的气体被逐步由试样内部排出，导致了生板坯密度的提高，此时还看不出钨颗粒的大小和形状。

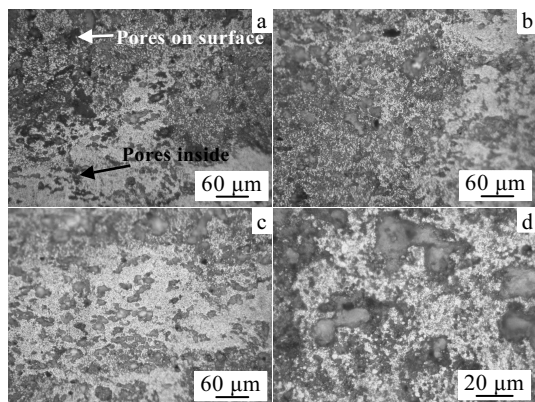


图 6 位置 1 烧结试样的显微组织

Fig.6 Microstructures of sintered sample: (a) 1a, (b) 1b, (c) 1c and (d) magnified 1c

图 7 为在位置 2 试样的显微组织。试样过了铜熔点的位置后，虽然铜已经熔化，生板坯中的气体被排出表面，但是富铜区域的铜并没有来得及充分扩散到孔隙里，孔洞的数目有所减少，但是孔洞的深度及形状没有大的变化，如图 7a、7b 所示。到达位置 2 时，钨铜两相的润湿性较好，从试样前后不同位置的显微组织可以看出，液相铜逐渐渗透到钨颗粒或者孔隙里，孔的形状趋于圆形，深度变浅，导致其密度比位置 1 试样提高很多，如图 7c 所示。

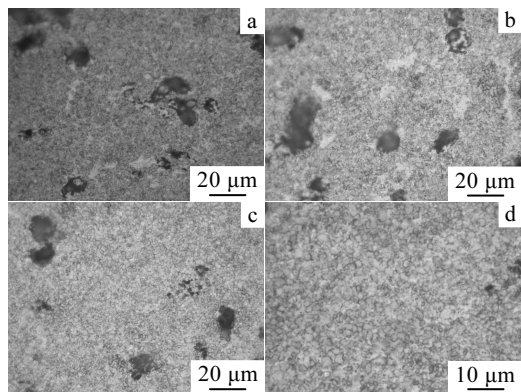


图 7 位置 2 烧结试样的显微组织

Fig.7 Microstructures of sintered samples: (a) 2a, (b) 2b, (c) 2c, and (d) magnified 2c

图 8 为在位置 3 试样不同部位的显微组织。试样经过高温区的时间相对较长，铜的浸润比位置 2 试样要充分一些，孔的形状和深度与位置 2 试样没有大的差别，只是铜分布更加均匀，但是还有很多地方富集铜，且钨粒有所长大，如图 8c、8d 所示。

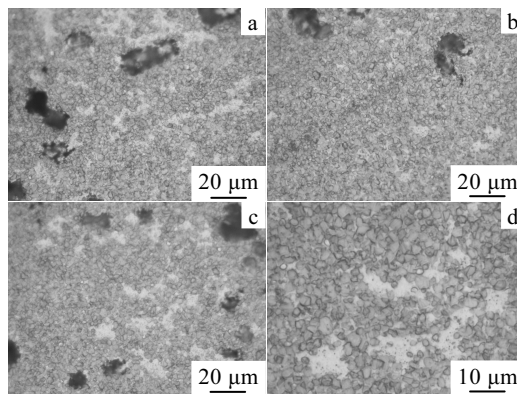


图 8 位置 3 烧结试样的显微组织

Fig.8 Microstructures of sintered samples: (a) 3a, (b) 3b, (c) 3c, and (d) magnified 3c

图 9 为在位置 4 试样不同部位的显微组织。从照片中看出，此时液相铜的浸润比前 3 组要均匀得多，极少部分出现铜富集的现象，孔的形状逐渐变圆，深度变浅，如图 9a、9b、9c 所示。该试样所处位置的温度接近液相铜的凝固点，试样前后不同位置存在液相铜向固相铜的转变，铜固化的同时孔隙发生相对后移，板坯里面的气体被移动到后端并排出，板坯的密度反而有所提高，且试样前后端密度相差较大，另外从图 9d 可以看出，铜弥散得比较均匀，钨骨架基本形成。

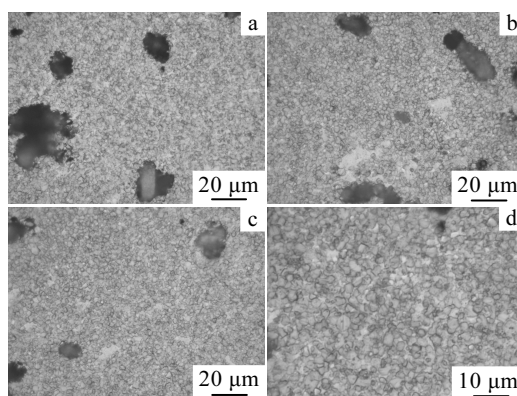


图 9 烧结试样的显微组织

Fig.9 Microstructures of sintered samples: (a) 4a, (b) 4b, (c) 4c, and (d) magnified 4c

2.4 连续液相烧结试样的致密化行为分析

由于长条状钨铜试样在烧结炉中被缓慢地推行，试样的每一部分都会经过一个逐渐的缓慢的升温 and 降

温过程, 在进入高温区和移出高温区时试样的两端都存在一个温差。由于试样很薄, 其内部与表面温度梯度很小, 即内部与表面所存储的能量相差不大, 但是试样长度方向随炉温变化温差较大^[6]。随着试样缓慢地进入炉内, 被逐渐地加热到 1085 °C。随着铜的慢慢熔化, 液相铜渗入钨骨架, 与此同时, 试样内部的气体被缓慢地从板坯前部赶到板坯后部和表面, 这样可以有效减少由铜液相生成而造成封闭气孔的数量, 如图 10a 示意图所示。这是提高试样烧结密度的关键, 显微组织如图 6 所示; 烧结试样经过不同温度区间的显微组织如图 7、8 所示, 铜相已经全部液化, 并且随着时间的延长和温度的升高钨铜两相润湿越来越充分, 钨颗粒完全重排并在高温下相互连接长大搭成钨

骨架, 这在一定程度上提高了试样的密度; 当试样被推出高温区时, 显微组织如图 9 所示, 试样的前端较为致密, 后端孔隙较多。由于前端处于铜的熔点以下, 试样中铜由液相缓慢地均匀地变成固相, 这样骨架内原有的孔隙将被其后边的液相铜填充, 也相当于孔隙被移动到试样的后端。当试样完全固化后, 孔隙就被赶出试样, 有助于板坯密度的提高, 示意图如图 10b 所示。如果铜由液相转变成固相的速度较快, 则容易把气体封闭在液相铜中, 会增加孔隙的数量, 降低试样的密度, 而超薄钨铜生坯试样的连续液相烧结则避免了这点, 使得试样烧结后的密度达到了 95%。

3 结 论

1) 连续液相烧结致密化是通过生坯中的孔隙沿推舟方向的反向迁移实现的。

2) 对超薄钨铜生坯进行连续液相烧结时, 其烧结密度可达到 95% 以上。

参考文献 References

- [1] Fan Jinglian(范景莲) *et al.* *Rare Materials and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2006, 34(3): 30
- [2] Zhou Wuping(周武平) *et al.* *Material Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2005, 10(1): 21
- [3] Wang Tiejun(王铁军) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2005, 23(2): 146
- [4] Yunping Li *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2003, 21: 259
- [5] Dae-Gun Kim *et al.* *Materials Letters*[J], 2004, 58: 1199
- [6] Su Huaqin(苏华钦). *Metallurgy Transmission Principle*(冶金传输原理)[M]. Nanjing: Southeast University Press, 1999: 25

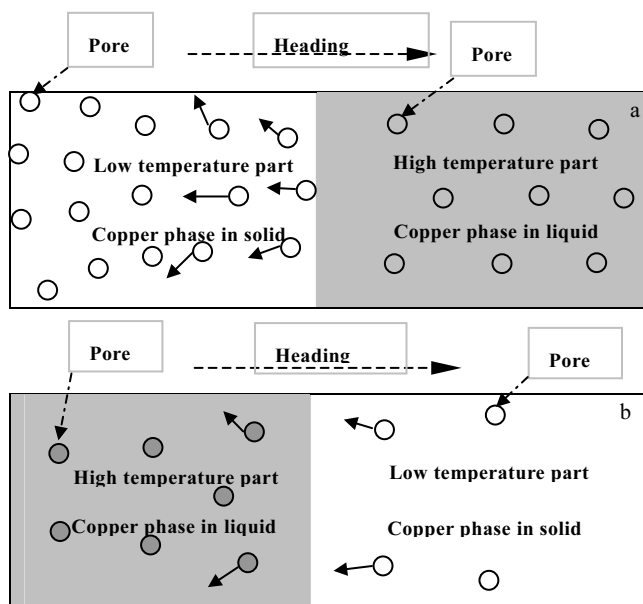


图 10 试样的致密化行为示意图

Fig.10 Schematic plan of W-Cu alloy dense behavior:

(a) incoming process and (b) leaving process

The Densification of W-Cu Green in Continuous Liquid Phase Sintering

Wang Weijin, Zhou Zhiyao, Zhan Tusheng, Yang Ning, Zhu Yubin

(Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The densification of W-Cu thin green by continuous liquid phase sintering was studied by means of DTA, XRD, density measurement and microstructure observation. The theory of pore reverse direction migration can explain exactly the densification behaviour of W-Cu thin green in the process continuous liquid phase sintering.

Key words: W-Cu; green compact; continuous liquid phase sintering; densification; pore reverse direction migration

Biography: Wang Weijin, Candidate for Master, School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56339290, E-mail: wwjlh2006@163.com