

钼铜复合材料研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.05.012

孙翱魁¹ 陈晴柔¹ 刘跃军¹
王海军² 王德志³

1. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007
2. 西南科技大学
材料科学与工程学院
四川 绵阳 621010
3. 中南大学
材料科学与工程学院
湖南 长沙 410083

摘要: 钼铜复合材料兼具钼和铜两种金属的优点, 具有良好的导电导热性能及真空性能、较低且可调控的热膨胀系数、较高的高温强度、一定的塑性, 且无磁性, 故被广泛应用于电子封装材料、热沉材料、电触头及电极材料、军工及航天领域。国内外对钼铜复合材料的传统制备方法主要有喷雾干燥法、化学镀法、机械合金化法、溶胶-凝胶法、化学共沉淀法、粉末注射成型法等; 同时, 研究者还运用了一些新兴的方法来制备钼铜复合材料, 并对制备过程中涉及的一些理论问题提出了新的研究思路。这些研究存在着一些缺陷, 限制了钼铜复合材料的大规模应用, 利用简单、绿色、低能耗的方法制备综合性能优异的钼铜复合材料将是未来研究的重点。

关键词: 钼铜复合材料; 性能; 应用; 制备方法

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)05-0075-11

0 引言

钼铜两者既不反应也不相溶, 只能形成假合金^[1]。假合金可以不破坏组成金属自身的特性, 且可以通过控制组分比例, 使其优势互补, 以得到具有更好综合性能的复合材料。第二次工业革命后期, 一些西方发达国家开始着手研究钼铜复合材料。中华人民共和国成立之后, 国内的科技工作者们开始对钼铜复合材料进行研究, 并于1956年投入生产。随着对钼铜材料的深入研究, 各种针对应用于不同领域的钼铜复合材料被研发出来, 而且其综合性能不断得以提高。如: 利用钼铜复合材料膨胀系数的可调节且无磁性的特征, 可将其作为振弦式压力传感器或者置于恒定磁场中的二极管等, 以避免因受热膨胀幅度不同而产生应力、带来器件损坏的现象^[2]; 利用钼铜复合材料良好的导电导热性能, 可将其用作散热片材料; 利用其烧蚀性能及机加工性能较好的特征, 可将其运

用于军工领域里的耐高温部件和特殊领域的电触头, 也可将其用作一些特殊的高温材料, 如工作环境为高温电弧下的电触头等^[3-4]。作为电子封装材料, 钼铜材料主要被用于半导体集成电路中, 以获得可将电子元件按照预先的合理设计互联并整合在一块半导体晶片上的电路。为使电路在保持高集成度的同时能在正常温度下工作, 需要提高芯片的散热效率。铜材与硅、砷化镓的热膨胀系数相差较大, 而钨钼的热膨胀系数与硅相似但二者润湿性不好^[5]。钼铜复合材料在保留了铜和钼各自如高导电、高导热等优点的同时, 通过改变成分配比能获得所需要的热膨胀系数, 因而被广泛应用于电子封装材料制造领域。

随着科技的快速发展, 人们对钼铜复合材料的要求随之提高, 要求其具备高度致密化及低气体含量, 并要求严格控制材料成分、结构形态及制品的尺寸及变形等^[6]。传统的制备方法如熔渗烧结法等已很难满

收稿日期: 2017-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51704108), 湖南省重点实验室开放基金资助项目(FP201704)

作者简介: 孙翱魁(1985-), 男, 山东临沂人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事纳米金属粉末的制备与致密化方面的研究, E-mail: aksun@hut.edu.cn

足科技发展的要求,因而如何进一步提高材料的综合性能并解决材料制备、加工及应用中的一系列理论问题至关重要。对此,许多学者展开了广泛的研究,以期不断提高钼铜复合材料的综合性能。鉴于此,本文综述了钼铜复合材料的研究现状及制备技术,提出了钼铜复合材料的应用前景,以期为进一步提高钼铜复合材料的综合性能、拓展其应用领域提供相关参考。

1 钼铜复合材料的性质及其应用

1.1 钼铜复合材料的性质

钼铜复合材料是20世纪中叶发展起来的一种新型电子功能材料。钼铜两者在晶格常数($a_{Mo}=0.314$ nm, $a_{Cu}=0.361$ nm)及熔点($T_{Mo}=2617$ °C, $T_{Cu}=1083$ °C)上都有显著差异,且由钼铜二元相图(见图1^[7])可知:无论液态还是固态,钼铜既不反应也不相溶,并在900 °C条件下互溶度较小,因此,钼铜复合材料可以在不破坏组分金属自身特性的基础上,通过控制组分的比例来实现性能的调节,从而满足使用要求。

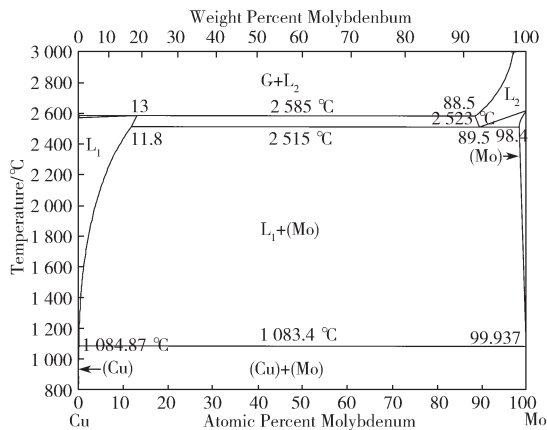


图1 Mo-Cu 二元相图

Fig. 1 Binary phase diagram of Mo-Cu

钼铜复合材料具有良好的导电导热性能及真空性能、较低且可调控的热膨胀系数。

1) 良好的导电导热性能

钼的导热系数大约为铜的1/2,比一些高温合金还要高,而且还具有优异的导电性能,约为铜的1/3。钼的电导率随温度的变化而波动较大,当温度升高时,其电导率反而下降,这一特性使其非常适用于电气领域。在钼材中加入容易导电和导热的铜,因不会发生反应,故所得复合材料也具有较好的导电导热性能^[8]。表1^[9]所示为不同成分配比的钼铜材料的性能参数。

表1 钼铜复合材料的性能

Table 1 Properties of Mo-Cu composites

样品	w(Mo)/ %	w(Cu)/ %	密度/ (g·cm ⁻³)	电导率/ (m·(Ω·mm ²) ⁻¹)	热导率/ (W·(m·K) ⁻¹)	硬度/ HB
MoCu10	90	10	9.95	18	132	200
MoCu20	80	20	9.83	21	154	187
MoCu30	70	30	9.69	26	191	143
MoCu40	60	40	9.55	28	206	85

2) 较低且可调控的热膨胀系数

铜与硅、砷化镓不同,受热易膨胀。电子器件在工作中产热超过一定范围时,便会因膨胀范围不一致而产生热应力,使元器件不能正常工作,给生产造成损失,情况严重时还会产生危险,因此,为改善纯金属用作电子封装材料易产生热应力这一不足,研发具有膨胀系数低且导热性能良好的金属复合材料具有重要的现实意义。在铜中加入钼等热膨胀系数较低的金属,可以通过改变组分分配比来获得具有不同热膨胀系数的复合材料。表2^[4]列举的是热沉材料领域的一些钼铜复合材料的组成及性能。

表2 热沉材料领域中钼铜复合材料的组成和性能

Table 2 Composition and performance of Mo-Cu composites in heat sink material field

样品	w(Mo)/ %	w(Cu)/ %	密度/ (g·cm ⁻³)	热膨胀系数/ (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	质量热容/ (J·(kg·°C) ⁻¹)
MoCu17	83	17	10.00	6.5	165
MoCu22	78	22	9.90	7.2	175
MoCu28	72	28	9.90	7.7	185

3) 良好的真空性能

气体残余在电真空器件中会对器件的电性能参数、阴极寿命产生不利影响。一般采用放气量和出气曲线来判断材料真空性能的优劣。如果材料中溶解了过多的气体,就会导致该材料的放气量远高于其“本征放气量”,材料的真空性能就不好^[10]。钼和铜单质比较容易从其氧化物中被还原出来,而且也容易除去其中混有的N₂、H₂、C等物质,真空下得以保持较低的放气量,因此钼铜复合材料的真空性能较好。

此外,钼铜复合材料还具有优异的高温性能、力学性能及加工性能,且无磁性^[11-13]。

1.2 钼铜复合材料的应用

目前,钼铜复合材料主要被用作电子封装材料、热沉材料、电触头及电极材料,另外,在军工及航天领域的应用也较为广泛。

1) 电子封装材料

电子封装材料一般用于承载电子元器件以及连

接线路, 要求具有良好的绝缘性并且热膨胀系数要与芯片相接近, 以避免产生热应力而导致器件被损坏。图 2 所示为钼铜复合材料用作电子封装材料示意图。为了支撑及保护芯片, 封装材料应具有适当的刚度及强度。另外, 为了促进生产、利于普及, 制备电子封装材料的成本需较低。对于性能要求更高的电子封装材料还需要具有热导率高、介电损耗低、高频、高功率等特点。对于航天或移动通信所用的电子封装材料, 要求更为严格, 需要具备密度小且电磁和射频屏蔽的特性^[14]。

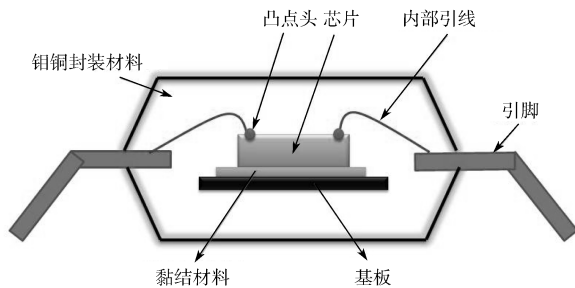


图 2 钼铜电子封装材料示意图
Fig. 2 Schematic diagram of Mo-Cu electronic packaging material

钼铜复合材料由于综合了钼、铜各自的性质, 因而导电导热性能较好且膨胀系数较低, 能够满足上述对理想电子封装材料的要求, 因而被广泛应用于电子封装领域^[15-17]。韩胜利等^[18]以传统的粉末冶金方法制备了新型低膨胀 Mo-Cu 合金电子封接材料, 发现添加质量分数为 5% 的 Ni 元素的钼铜复合材料, 其导热系数和致密度为 95% 的 Al₂O₃ 陶瓷非常匹配, 因此可被用作与其封接的合金。

2) 热沉材料

热沉的温度不会随环境温度的变化而变化, 在工业上是指微型的散热片, 用以冷却电子芯片。精细的钼铜复合材料可以被用作大功率电真空或半导体器件的热沉材料^[19]。图 3 所示为热沉工作示意图。钼铜复合材料作为热沉材料时, 其钼含量高, 从而具有较低的热膨胀系数, 与微电子器件中的基板材料匹配封装较好; 其铜含量高, 因而具有较好的导热性能, 用作散热面比较合适^[20]。因此, 钼铜含量在厚度方向上逐渐变化的复合材料, 将会是一种较好的热沉材料。但这种设想在实际制备中很难实现, 故一般在封装面和散热面中间加一层适当的过渡层, 以缓解热应力。G. E. Jang^[21]研究了钼铜复合材料的热性能, 并以此推测钼铜复合材料作为热沉材料应用的可能性。

L. K. Tan 等^[22]采用金属粉末注射成型法及传统渗铜法, 制备了钼铜热沉材料和钨铜热沉材料, 并对两种不同方法制备的热沉材料性能进行了对比, 结果如表 3^[19]所示。

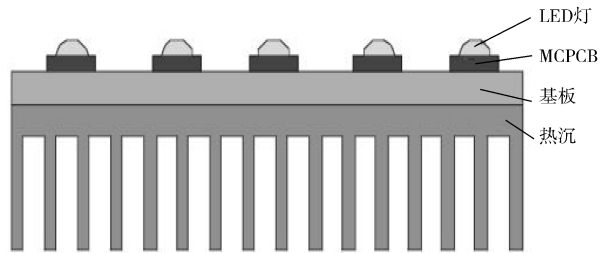


图 3 热沉工作示意图
Fig. 3 Schematic diagram of heat sink

表 3 钨铜与钼铜热沉材料性能
Table 3 Properties of W-Cu and Mo-Cu heat sink materials

参 数	注射成型	渗铜法	注射成型	渗铜法
	W-15Cu	W-15Cu 片	Mo-18Cu	Mo-15Cu 片
密度 / (g·cm ⁻³)	15.6~16.2	16.4	9.3~9.5	10.0
热导率 / (W·(m·K) ⁻¹)	180~190	190	140~160	160
热膨胀系数 / (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	7.2	7.4	7.0	7.0
网状结构	较好	片状结构	较好	片状结构

3) 电触头及电极材料

在仪器仪表或电器开关中, 电触头是关键接触元件。电子工业产品的不断变化, 低压配电与控制系统对自动化及灵敏程度的需求不断增大, 高压输变电向大容量超高压不断发展, 这些都对电触头材料提出了更为严格的要求^[23-25]。钼铜复合材料制备的电触头不仅强度高, 而且可以减少被电弧侵蚀及熔焊的可能性。随着钼铜系材料的发展, 钼铜复合材料已经逐渐应用于火花放电器、电火花加工用电极材料等领域^[26]。P. G. Slade^[27]研究了各种触头材料的电路中断和介质恢复现象、抗腐蚀性能、耐高电压性能、抗熔焊性能及电流斩波性能, 并对钼铜复合材料在触头及电极方面的应用进行了展望。图 4 为深圳市和钰金属有限公司制造的钼(钨)铜复合材料电触头。

4) 其他应用

近年来, 随着制备工艺与加工技术的不断进步, 钼铜复合材料的性能得到改善, 其应用范围进一步拓展, 目前已被广泛应用于真空领域^[28-29]、移动设备领域^[30]、汽车制造领域^[31-32]及武器制造领域^[33]等。随着科技的不断发展, 其各种新的应用还在不断研

发中。



图4 钼(钨)铜复合材料电触头

Fig. 4 Electric contact made of Mo-Cu composites

2 钼铜复合材料的传统制备方法

20世纪60年代,国外学者研究了铜含量对作为定膨胀合金的钼铜复合材料热膨胀系数的影响。20世纪70年代,国内学者研究了作为高导热、定膨胀半导体管基片的钼铜复合材料的性能,研究表明:复合材料的导热系数高于纯钼和纯铝的,但膨胀系数却低于无氧铜的,与陶瓷、硅等常规半导体材料匹配性较好。20世纪80年代,掺杂少量镍元素的钼铜材料发展为与陶瓷封接的无磁性封接金属材料以及弦振式压力传感器中起温度补偿作用的无磁性膨胀材料^[34]。但是,因为当时各方面条件的限制,这些研究未能得到推广,应用对象狭窄单一,使用量很小。20世纪80年代后期,国外将钼铜材料用作真空开关管和开关电器中的电触头,并逐渐将其开发作为大规模集成电路等微电子器件领域的热沉材料^[35]。德国DoDuCo公司、奥地利Plansee公司、美国Polese公司、日本住友金属公司都利用粉末冶金方法制备了钼铜复合材料,并且实现了工业化生产。我国的钨钼工业起步较晚,对于钼铜的生产与研究也相对比较薄弱,中南大学、北京工业大学、北京科技大学、钢铁研究总院、西北有色金属研究院等均投入了一定的力量进行研究。

近年来,国内外对钼铜复合材料的传统制备方法主要有喷雾干燥法、化学镀法、机械合金化法、溶胶-凝胶法、化学共沉淀法、粉末注射成型法等。

2.1 喷雾干燥法

喷雾干燥法的原理是将不同溶解度的混合物(溶液、乳浊液、悬浮液或膏糊状物)经过喷雾干燥工

艺,快速蒸干其中的水分,以得到性质均匀的颗粒状产品。图5所示为喷雾干燥装置制粉工艺示意图。喷雾干燥工艺的主要步骤是:首先,将需要使用的料液进行雾化处理,将雾化后的料液与热干燥介质混合均匀;然后,将混合后雾化料液中的水分蒸发干燥;其后,将干燥后得到的产品与干燥介质进行分离^[36]。使用该方法制备得到的前驱体粉末颗粒尺寸较小,且粒径比较均匀,颗粒比较圆滑。陈玉柏等^[37]使用仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 制得Mo-Cu溶胶,经过喷雾干燥得到复合盐前驱体粉末;然后将得到的前驱体粉末置于450℃条件下煅烧1.5h;其后,在不同的温度点下经过氢气还原,得到压制性能优良的细晶Mo-Cu粉末。

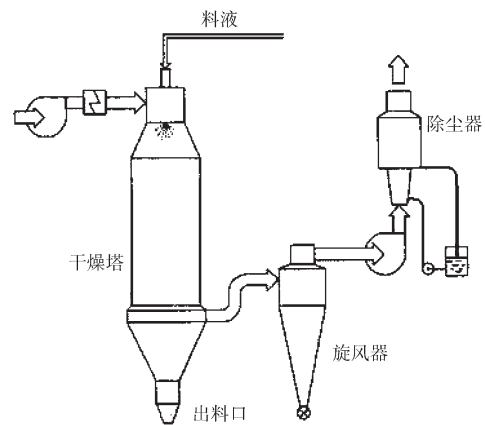


图5 喷雾干燥装置制粉工艺示意图

Fig. 5 Schematic diagram of powder preparation by spray drying device

2.2 化学镀法

化学镀又被称为自催化镀,它是一种表面处理技术,其原理为不施加外电流,在具有催化活性的基体表面上使同一溶液中的金属盐和还原剂发生自催化氧化还原反应,经过化学沉积形成金属或合金镀层^[38]。研究发现,经化学镀后获得的复合粉末,其颗粒更加分散,并可减少团聚,使弥散相与烧结过程中添加的其他试剂混合更均匀。这些都对烧结具有促进作用,有利于得到致密且显微结构均匀的材料^[39]。王光君^[40]将经预处理的钼粉置于由三乙醇胺(tris(2-hydroxyethyl)amine, TEA)和乙二胺四乙酸(ethylenediamine tetraacetic acid, EDTA)等配成的镀液中,利用化学镀技术制备出了钼铜复合粉末,其反应机理如图6所示。王丽媛^[41]与贾志翔^[42]也利用此方法制备了钼铜复合粉末,并通过烧结获得了性能

优良的钼铜复合材料。

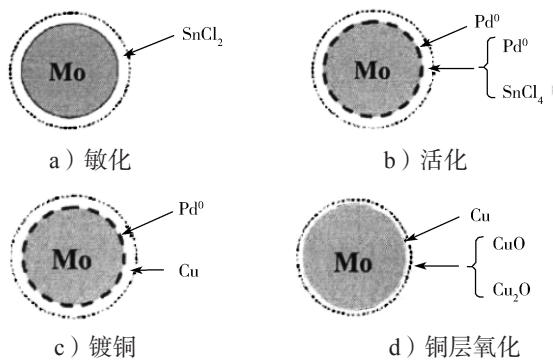


图 6 化学镀法制备钼铜粉末反应机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the reaction mechanism of Mo-Cu powders by electroless plating

2.3 机械合金化法

20 世纪 60 年代末, 美国科学家首先提出了通过施加机械外力来促使两种及两种以上金属粉末合金化的研究思路。20 世纪 80 年代, 美国的科赫根据该思路制备出了镍钨系非晶合金。机械合金化法不需要经过气相、液相, 在固态就可以直接合金化, 故不会受到诸如蒸汽压或熔化温度等物理性质的限制, 真正做到了不属于热力学平衡的准稳态、非平衡态的合成。研究之初, 该方法主要用来制备镍基体中弥散分布有氧化物的高温合金, 后逐渐被推广应用到晶体外的其他固体、熔点很高的金属化合物及稀土硬磁合金等新兴材料的制备^[43], 引起了科学家们的重视。康启平^[44]以钼粉及铜粉为原料, 利用机械合金化法制备了 Mo-Cu (Cu 的质量分数为 18%) 复合粉末, 并在 1 350 °C 条件下烧结 2 h, 得到致密度为 98% 的钼铜烧结体。周贤良等^[45]以钼粉和铜粉为原料, 利用机械合金化法制备出钼铜复合粉末, 经烧结后得到相对密度为 97.9% 的钼铜复合材料。此外, V. P. de Martinez 等^[11]、胡保全等^[46]及郭世柏等^[47]均利用此方法制备了钼铜复合粉末。以此方法制备的钼铜复合粉末颗粒细小均匀, 烧结性能良好, 但是也有研究者认为是引入的球磨杂质 (如铁元素) 提高了粉末的烧结活性, 但是, 实验测定结果却表明, 铁杂质的引入会降低钼铜复合材料的导电率及导热系数, 使材料性能的性能变差。

2.4 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法就是将化合物制成溶液, 然后经过溶胶, 并固化成凝胶, 再将所得到的凝胶经过热处理以制备所需的化合物。首先, 让所需的无机物或者

金属醇盐在溶液中混合均匀, 同时进行相应的如水解等化学反应, 使溶液变为稳定并且透明的溶胶体系; 然后, 将所得到的溶胶经过陈化, 使胶粒之间接触聚合, 逐渐变为固态凝胶; 其后, 将所得到的凝胶经过干燥、烧结和固化等后续加工工艺, 得到最终所需要的材料。凝胶的形成过程如图 7^[48] 所示。用该方法所得到的粉体纯度较高, 颗粒均匀细小。同时, 该方法成本相对较低, 因而受到科学工作者们的广泛青睐。Zhao M. 等^[49]利用溶胶 - 凝胶法制备出钼铜前驱体粉末, 并对前驱体粉末的还原过程及还原机理进行了深入分析。Song P. 等^[50]与王士平等^[51]也系统研究了钼铜复合粉末的溶胶 - 凝胶制备工艺, 并制备出性能优良的钼铜复合材料, 还对前驱体粉末的还原热力学等理论问题进行了研究。

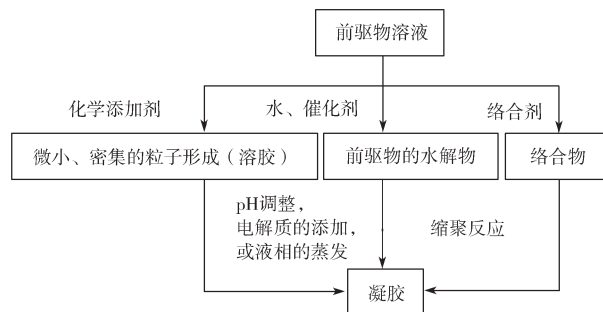


图 7 不同溶胶 - 凝胶过程中凝胶的形成

Fig. 7 Formation of gel in different sol-gel processes

2.5 化学共沉淀法

化学共沉淀法的具体工艺流程为: 首先将所需原料按配比在溶液状态下混合均匀, 然后加入适量沉淀剂得到中间沉淀物, 其后将得到的沉淀物再进行必要的后续处理, 从而得到所需的粉末。应用化学共沉淀法制备得到的钼铜复合材料具有较高的回收率, 前驱体粉末颗粒细小均匀, 经过还原可得到细小的钼铜复合粉末。李在元等^[52]利用化学共沉淀法, 以 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备出前驱体粉末, 然后经过封闭氢还原法得到颗粒细小的钼铜复合粉末。

2.6 粉末注射成型法

金属粉末注射成型技术是结合了注射成型和粉末冶金两种技术的优点而形成的一种新技术。其原理为: 首先将颗粒细小均匀的原料粉末与黏结剂充分混合, 以制备出用以注射的原料; 然后使用注射成型设备将原料注射到模具中, 经过冷却得到最初的坯料; 其后将坯料放入相关仪器中脱脂、烧结, 得到最终成

品。如果有需要,还可以进行后续处理^[53]。由粉末注射成型工艺的原理可以看出,该方法比较适合于制造形状复杂或者对组织结构均匀要求比较严格的产品。这种方法比较容易统一标准,制定生产方案即可实现自动化,且产生的废料也比较少。L. K. Tan 等^[22]利用粉末注射成型技术制备了钼铜复合材料,并比较了利用粉末注射成型法和熔渗法所制备的钼铜复合材料的综合性能。

3 钼铜复合材料的创新制备方法 及研究思路

随着科技的不断发展,各领域对钼铜复合材料的综合性能提出了更高的要求。因此,除了上述介绍的较为常用的制备方法外,很多研究者开始运用一些新兴的方法来制备钼铜复合材料,并对制备过程中涉及的一些理论问题提出了新的研究思路。Yao J. T. 等^[54]在传统熔渗法的基础上,对钼骨架的制备工艺进行了创新,利用火焰喷涂法将半熔状态的钼颗粒制成多孔钼骨架,再通过真空液相渗铜制备出了不同铜含量的钼铜复合材料。都娟等^[55]在超高压(2~10 GPa)条件下,将钼铜复合粉末压坯进行通电烧结,研究结果发现,在15 kW的通电功率下,通电15 s即可快速获得相对密度为98%以上的钼铜复合材料,并且这种技术可以有效避免组织偏析与晶粒长大。G. Krishnan 等^[56]利用Mantis Deposition Ltd.公司的nanosys500型纳米颗粒系统,在氩气气氛中经磁控溅射制得金属钼及铜的过饱和气体,然后经氩气冷却形核长大,制得具备不同形状的具有多层包覆结构的钼铜纳米颗粒,其形成过程如图8所示。

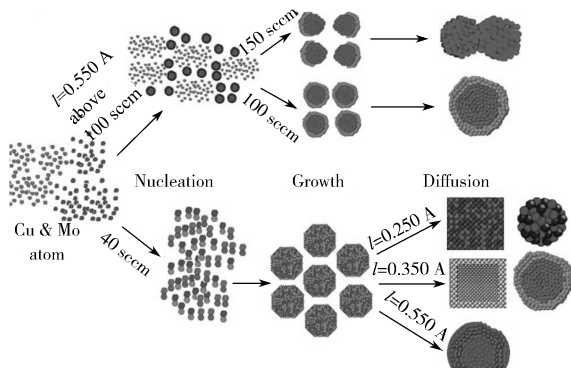


图8 不同形状的钼铜纳米颗粒形成示意图

Fig. 8 Formation mechanism of Mo-Cu NPs with various types of chemical ordering

Sun A. 等分别利用机械活化-还原法^[57-59]及微波辅助法^[60],在较低温度下制备了具有特殊“壳-核”结构的纳米钼铜复合粉末(见图9),并对粉末的还原机理、包覆过程及烧结性能进行了系统研究。

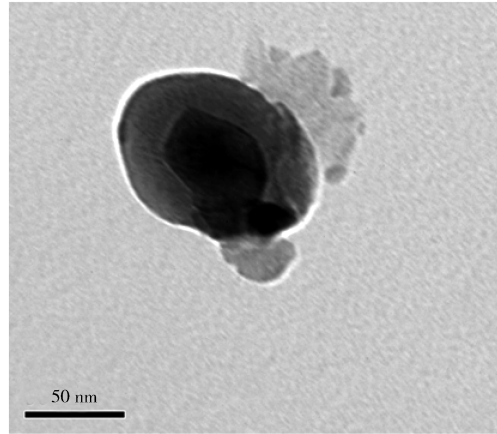


图9 “壳-核”结构的纳米钼铜复合粉末

Fig. 9 Mo-Cu nano-powders with “core-shell” structure

此外,也有很多新颖的制备方法和研究思路被应用于钼铜复合材料的开发中。考虑到钼铜复合材料与钼铜复合材料在性质、制备方法及应用领域的相似性,这些成果对钼铜复合材料的研究也有一定的借鉴与指导意义。如Zhao P. 等^[61-62]在超重力场下,利用燃烧合成方法及熔渗原理,制备出相对密度为97%的钼铜梯度材料,整个制备过程只需要5 min即可完成;M. P. Echlin 等^[12]利用TriBeam技术,研究了钼铜复合材料的磁导率;Ma D. Q. 等^[63]利用水热法制备了纳米尺寸的钼铜复合粉末;N. Leema 等^[64]利用径向基函数神经网络技术对钼铜复合材料的磨损机理进行了研究;He G. 等^[65]利用离心熔渗法制备出钼纤维强化钼铜复合材料,这种材料可用作面向等离子体部件的过渡层,其工作及制备反应示意图如图10所示;J. L. Johnson 等^[66]利用计算机建模,模拟了钼铜复合材料成分及微观组织对材料导热性能的影响;张福斌等^[67]利用双辉光技术制备了钼铜合金薄膜;M. Hashempour 等^[68]利用热化学法制备了钼铜复合材料,并对其磨损机理进行了研究;Xi X. L. 等^[69]利用冷冻干燥技术制备了纳米钼铜复合粉末;Wei X. X. 等^[70]利用氮化-脱氮法制备出具有良好烧结性能的钼铜复合粉末。

总之,这些新的制备方法不但为钼铜复合材料开辟了新的研究方向,也为制备高性能钼铜复合材料提供了新的研究思路。

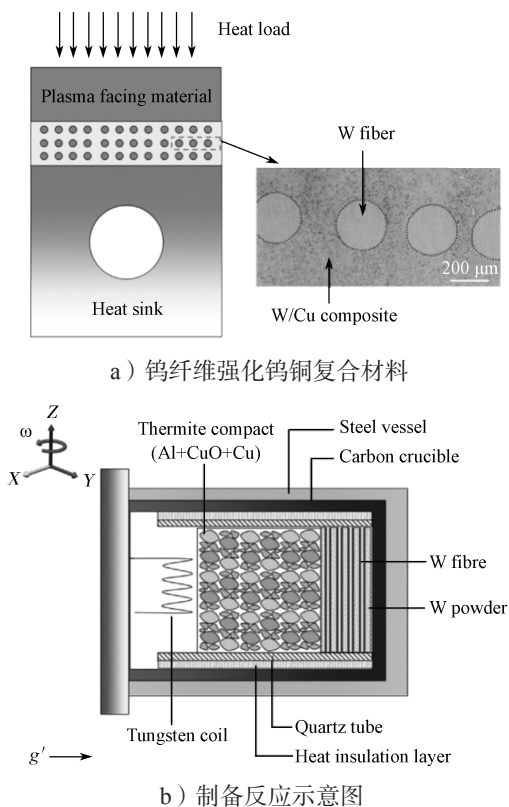


图 10 面向等离子体部件过渡层用钨纤维强化钨铜复合材料及其制备反应示意图

Fig. 10 W fiber reinforced W/Cu composite as a transition layer in PFCA schematic illustration of the reaction chamber

4 结语

钼铜复合材料的研究仍存在一些问题, 限制了钼铜复合材料的大规模应用。

1) 上述研究的制备方法对实验设施要求较高, 制备工艺较繁琐, 制备周期较长, 制备温度要求较高。这些都限制了钼铜复合材料的低能耗生产及规模化应用。2) 部分研究只粗略探讨了制备工艺对钼铜烧结体致密度的影响, 缺乏对钼铜烧结体“组织-结构-性能”关系的系统研究, 尤其缺乏根据钼铜复合材料的应用而进行有针对性的性能优化及提高。3) 对钼铜复合粉末的制备工艺探讨较多, 而对粉末微观结构控制的机理研究较少; 对钼铜复合粉末的烧结工艺探讨较多, 而缺乏对粉末致密化过程中的理论问题(如元素存在形式及扩散机理)的深入研究。4) 一些新兴技术如粉末注射成型技术、微波烧结法等也都存在着一定的技术缺陷, 还需要进一步改进。

总之, 现代工业技术的快速发展对钼铜复合材料

的性能提出了更高的要求, 这也将促进钼铜复合材料制备技术的不断创新与发展。在这一过程中, 如何利用简单、绿色、低能耗的方法制备综合性能优异的钼铜复合材料将是未来研究的重点。

参考文献:

- [1] 韩胜利, 宋月清, 崔 舜. Mo-Cu 合金片的制备及性能研究 [J]. 粉末冶金工业, 2008, 18(4): 20-22.
HAN Shengli, SONG Yueqing, CUI Shun. Fabrication of Mo-Cu Alloy Sheets[J]. Powder Metallurgy Industry, 2008, 18(4): 20-22.
- [2] 夏 扬, 宋月清, 崔 舜, 等. Mo-Cu 和 W-Cu 合金的制备及性能特点 [J]. 稀有金属, 2008, 32(2): 240-244.
XIA Yang, SONG Yueqing, CUI Shun, et al. Preparation and Properties of Mo-Cu and W-Cu Alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(2): 240-244.
- [3] 陈文革, 陈勉之, 邢力谦, 等. 掺杂对 WCu 电触头材料电弧特性的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(11): 2029-2037.
CHEN Wenge, CHEN Mianzhi, XING Liqian, et al. Effect of Doping on Electrical Arc Characteristic of WCu Electrical Contact Materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(11): 2029-2037.
- [4] 吕大铭. 钼铜材料的开发和应用 [J]. 粉末冶金工业, 2000, 10(6): 30-33.
LÜ Daming. The Exploitation and Application on Mo-Cu Composites[J]. Powder Metallurgy Industry, 2000, 10(6): 30-33.
- [5] 张海坡, 阮建明. 电子封装材料及其技术发展状况 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2003, 8(3): 216-22.
ZHANG Haipo, RUAN Jianming. The Development of Materials and Technology of Electronic Packaging[J]. Powder Metallurgy Materials Science and Engineering, 2003, 8(3): 216-223.
- [6] 吉洪亮, 堵永国, 张为军. W/Cu、Mo/Cu 合金的致密化技术 [J]. 电工材料, 2001(3): 13-17.
JI Hongliang, DU Yongguo, ZHANG Weijun. Densification Technology of W/Cu and Mo/Cu Alloys[J]. Electrical Engineering Materials, 2001(3): 13-17.
- [7] 郭青蔚, 王桂生, 郭庚辰. 常用有色金属二元合金相图集 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 59.
GUO Qingwei, WANG Guisheng, GUO Gengchen. Binary Phase Diagrams of Commonly Used Nonferrous Metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009:

- 59.
- [8] SUN A K, WU Z Z, DONG X J, et al. Effects of Ag Addition on Electrical and Thermal Properties of Mo-Cu Composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 657: 8-11.
- [9] 朱琦. 钼铜复合材料的组织和性能研究[J]. *稀有金属*, 2007, 31(S1): 24-27.
ZHU Qi. Research on Structure and Performance of Mo-Cu Composites[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007, 31(S1): 24-27.
- [10] 李朝明. 金属材料真空性能的鉴别[J]. *真空科学与金属*, 1992, 12(4): 304-308.
LI Chaoming. Identification for the Vacuum Property of Metal Materials[J]. *Vacuum Science and Technology(China)*, 1992, 12(4): 304-308.
- [11] DE MARTINEZ V P, AGUILAR C, MARIN J, et al. Mechanical Alloying of Cu-Mo Powder Mixtures and Thermodynamic Study of Solubility[J]. *Materials Letters*, 2007, 61(4/5): 929-933.
- [12] ECHLIN M P, MOTTURA A, WANG M, et al. Three-Dimensional Characterization of the Permeability of W-Cu Composites Using a New "TriBeam" Technique[J]. *Acta Materialia*, 2014, 64: 307-315.
- [13] JOHNSON J L. Activated Liquid Phase Sintering of W-Cu and Mo-Cu[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 53(B): 80-86.
- [14] 汤涛, 张旭, 许仲梓. 电子封装材料的研究现状及趋势[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2010, 32(4): 105-110.
TANG Tao, ZHANG Xu, XU Zhongzi. Research Progress and Trends of Electronic Packaging Materials[J]. *Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition)*, 2010, 32(4): 105-110.
- [15] 方明, 王爱琴, 谢敬佩, 等. 电子封装材料的研究现状及发展[J]. *热加工工艺*, 2011, 40(4): 84-87.
FANG Ming, WANG Aiqin, XIE Jingpei, et al. Research Status and Progress of Electronic Packaging Materials[J]. *Hot Working Technology*, 2011, 40(4): 84-87.
- [16] 刘林杰, 崔朝探, 高岭. 一种新型封装材料的热耗散能力分析 with 验证[J]. *半导体技术*, 2016, 41(8): 631-635.
LIU Linjie, CUI Zhaotan, GAO Ling. Thermal Dissipation Analysis and Verification of a Novel Packaging Material[J]. *Semiconductor Technology*, 2016, 41(8): 631-635.
- [17] 张林, 乔泽宇, 李佳, 等. 铜钼叠层基板的热学特性仿真研究[J]. *微电子学*, 2016, 46(6): 838-840.
ZHANG Lin, QIAO Zeyu, LI Jia, et al. Simulation Study on Thermal Characteristics of Mo/Cu Laminated Composite Substrate[J]. *Microelectronics*, 2016, 46(6): 838-840.
- [18] 韩胜利, 宋月清, 崔舜, 等. 新型低膨胀 Mo-Cu 合金电子封接材料研究[J]. *粉末冶金技术*, 2009, 27(3): 189-192.
HAN Shengli, SONG Yueqing, CUI Shun, et al. The Investigation on a New Kind of Mo-Cu Alloy Material for Electronic Sealing Material[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2009, 27(3): 189-192.
- [19] JIANG G S, DIAO L Y, KUANG K. Advanced Thermal Management Materials Materials[M]. New York: Springer, 2013: 73-78.
- [20] 刘彬彬, 鲁岩娜, 谢建新. W-Cu 梯度热沉材料的致密性和力学性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(4): 697-700.
LIU Binbin, LU Yanna, XIE Jianxin. Compact and Mechanical Properties of W-Cu Gradient Heat-Sink Materials[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(4): 697-700.
- [21] JANG G E. Vertical Growth of CNTs by Bias-Assisted ICPHFCVD and Their Field Emission Properties[J]. *Journal of the Korean Society for Heat Treatment*, 2003, 16(6): 311-314.
- [22] TAN L K, JOHNSON J L. Metal Injection Molding of Heat Sinks[J]. *Electronics Cooling*, 2004, 10(4): 22-27.
- [23] 成军, 赵云涛, 邹军涛, 等. Mo/Cu 扩散焊接头组织性能研究[J]. *热加工工艺*, 2016, 45(5): 190-191, 195.
CHENG Jun, ZHAO Yuntao, ZOU Juntao, et al. Investigation on Microstructure and Mechanical Performance of Diffusion Bonding Joint Composite with Mo/Cu[J]. *Hot Working Technology*, 2016, 45(5): 190-191, 195.
- [24] TSAKIRIS V, ENESCU E, LUNGUM, et al. Electrical Contact Materials Obtained by Spark Plasma Sintering Technology for Vacuum Contactors[C]//The 9th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering. Romania: IEEE, 2015: 490-495.
- [25] 钱宝光, 耿浩然, 郭忠全, 等. 电触头材料的研究进展与应用[J]. *机械工程材料*, 2004, 28(3): 7-9.
QIAN Baoguang, GENG Haoran, GUO Zhongquan, et al. Development and Application of Electrical Contact Materials[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2004, 28(3): 7-9.

- [26] 张代东, 秦 亮. 电触头材料的应用与制备研究[J]. 科技情报开发与经济, 2004, 14(10): 188-189.
ZHANG Daidong, QIN Liang. Study on Preparation and Application of Electrical Contact Materials[J]. Science/Technology Information Development & Economy, 2004, 14(10): 188-189.
- [27] SLADE P G. Advances in Material Development for High-Power[J]. IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part A, 1994, 17(1): 96-106.
- [28] WANG J, LI Y J, ZHENG D S. Microstructure and Shear Strength of Mo-Cu/Cr18-Ni8 Brazing Joint in Vacuum[J]. Vacuum, 2012, 86(12): 2054-2058.
- [29] ZHIRKOV I, PETRUHINS A, POLCIK P, et al. Generation of Super-Size Macro Particles in a Direct Current Vacuum Arc Discharge from a Mo-Cu Cathode[J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(5): 054103.
- [30] LI Z F, LIU H Y, LIA J, et al. Effect of Microstructure of Mo-Cu Alloy on the Thermal Expansion Coefficient[C]//The 8th China National Conference on Functional Materials and Applications. Harbin: Advanced Materials Research, 2014: 67-71.
- [31] SEIBERT F, DÖBELI M, FOPP-SPORI D M, et al. Comparison of Arc Evaporated Mo-Based Coatings Versus Cr₁N₁ and Ta-C Coatings by Reciprocating Wear Test[J]. Wear, 2013, 298/299: 14-22.
- [32] URGEN M, CAKIR A F, ERDEMIR A. Advanced Tribological Coatings for Automotive Applications[C]//International Conference on Automotive Technology. Turkey: [s. n.], 2004: 92-96.
- [33] 周旭红, 杨益航, 龚晓叁, 等. 一种药型罩用钼铜复合材料及其制备方法[J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38(3): 48-51.
ZHOU Xuhong, YANG Yihang, GONG Xiaosan, et al. A Kind of Mo/Cu Composites and Processing Technology for Shaped Charge Liner[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2015, 38(3): 48-51.
- [34] 李来平, 林小辉, 梁 静. 钼铜材料制备技术研究进展[J]. 中国铝业, 2010, 34(5): 41-46.
LI Laiping, LIN Xiaohui, LIANG Jing. The Progress in Preparation Technique of Molybdenum-Copper Composites[J]. China Molybdenum Industry, 2010, 34(5): 41-46.
- [35] 王婕丽, 林文松, 姜自旺. 电触头用钼铜复合材料的研究现状[J]. 热加工工艺, 2013, 42(22): 5-8.
WANG Jieli, LIN Wensong, JIANG Ziwang. Current Research Status of Molybdenum-Copper Composite for Electrical Contact[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(22): 5-8.
- [36] 黄立新, 王宗濂, 唐金鑫. 我国喷雾干燥技术研究及进展[J]. 化学工程, 2001, 29(2): 51-55.
HUANG Lixin, WANG Zonglian, TANG Jinxin. Recent Progress of Spray Drying in China[J]. Chemical Engineering(China), 2001, 29(2): 51-55.
- [37] 陈玉柏, 范景莲, 刘 涛, 等. 细晶钼铜合金的制备[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1039-1044.
CHEN Yubo, FAN Jinglian, LIU Tao, et al. Fabrication of Fine-Grained Mo-Cu Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(6): 1039-1044.
- [38] 田庆华, 闫剑锋, 郭学益. 化学镀铜的应用与发展概况[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(4): 38-41.
TIAN Qinghua, YAN Jianfeng, GUO Xueyi. Research Progress on Electroless Copper Plating[J]. Electroplating & Finishing, 2007, 26(4): 38-41.
- [39] 冒爱琴. 粉体表面化学镀的研究进展[J]. 应用化工, 2006, 35(6): 458-460.
MAO Aiqin. Development of Electroless Plating on Powders[J]. Applied Chemical Industry, 2006, 35(6): 458-460.
- [40] 王光君. 化学镀法制备钼铜复合材料的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
WANG Guangjun. Research on Preparation of Mo-Cu Composites by Electroless Plating[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [41] 王丽媛. 化学镀法制备Cu包覆Mo复合粉体的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
WANG Liyuan. The Study of Coating Mo Particles with Cu by Electroless Plating[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [42] 贾志翔. 化学镀法制备Mo-20Cu合金工艺的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
JIA Zhixiang. Research of Mo-20Cu Alloy Prepared by Chemical Plating[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [43] 王尔德, 胡连喜. 机械合金化纳米晶材料研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(3): 135-138.
WANG Erde, HU Lianxi. Research Progress in Nanocrystalline Materials by Mechanical Alloying[J]. Powder Metallurgy Technology, 2002, 20(3): 135-138.
- [44] 康启平. 机械合金化及烧结制备Mo-Cu合金的研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2010.
KANG Qiping. Research on Mo-Cu Alloy Prepared by

- Mechanical Alloying and Sintering[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2010.
- [45] 周贤良, 邹爱华, 华小珍, 等. 机械合金化 Mo-Cu 粉末的烧结特性 [J]. 材料热处理学报, 2009, 30(3): 24-28.
ZHOU Xianliang, ZOU Aihua, HUA Xiaozhen, et al. Sintering Characteristics of Mechanically Alloyed Mo-Cu Powder[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(3): 24-28.
- [46] 胡保全, 白培康, 程 军. 机械合金化制备低质量分数 Mo-Cu 合金 [J]. 功能材料, 2010, 41(5): 837-839, 843.
HU Baoquan, BAI Peikang, CHENG Jun. Preparation of Low Quality Fraction Mo-Cu Alloy by Mechanical Alloying Process[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(5): 837-839, 843.
- [47] 郭世柏, 康启平. 机械合金化制备 Mo-Cu 复合材料的研究 [J]. 矿冶工程, 2009, 29(4): 92-94.
GUO Shibo, KANG Qiping. Research on Preparation of Mo-Cu Composites by Mechanical Alloying[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(4): 92-94.
- [48] 徐建梅, 张 德. 溶胶-凝胶法的技术进展与应用现状 [J]. 地质科技情报, 1999, 18(4): 103-106.
XU Jianmei, ZHANG De. Technique Advance and Current Application Situation of Sol-Gel[J]. Geological Science and Technology Information, 1999, 18(4): 103-106.
- [49] ZHAO M, WANG J S, LIU W, et al. Preparation and Reduction Behavior of Mo-Cu Powders by Sol-Gel[C]//8th China International Nanoscience and Technology Symposium. Xiangtan: Journal of Physics: Conference Series, 2009: 012020.
- [50] SONG P, CHENG J G, WAN L, et al. Preparation and Characterization of Mo-15Cu Superfine Powders by a Gelatification-Reduction Process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 476(1/2): 226-230.
- [51] 王士平, 程继贵, 宋 鹏, 等. 溶胶-凝胶法制备超细 Mo-Cu 粉末及性能表征 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(3): 189-94.
WANG Shiping, CHENG Jigui, SONG Peng, et al. Preparation of Mo-Cu Superfine Powder by Sol-Gel Process and Characterization of Powder Property[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14(3): 189-94.
- [52] 李在元, 翟玉春, 田彦文. 化学共沉淀-封闭循环氢还原法制备纳米 Mo-Cu 复合粉 [J]. 有色金属, 2004, 56(3): 15-17, 44.
LI Zaiyuan, ZHAI Yuchun, TIAN Yanwen. Preparation of Nanocrystal Mo-Cu Composite Powders by Chemical Coprecipitation-Closed Circulation Hydrogen Reduction[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(3): 15-17, 44.
- [53] 黄诗君, 张宏超, 章争荣, 等. 金属粉末注射成型工艺 [J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(6): 58-60.
HUANG Shijun, ZHANG Hongchao, ZHANG Zhengrong, et al. Investigation and Prospect in the Metal Powder Injection Molding[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 17(6): 58-60.
- [54] YAO J T, LI C J, LI Y, et al. Relationships Between the Properties and Microstructure of Mo-Cu Composites Prepared by Infiltrating Copper into Flame-Sprayed Porous Mo Skeleton[J]. Materials & Design, 2015, 88: 774-780.
- [55] 都 娟, 周张健, 宋书香, 等. 超高压力下通电烧结制备钼铜合金 [J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(10): 1010-1014.
DU Juan, ZHOU Zhangjian, SONG Shuxiang, et al. Fabrication of Mo-Cu Alloys by Resistance Sintering Under Ultra-High Pressure[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(10): 1010-1014.
- [56] KRISHNAN G, VERHEIJEN M A, TEN BRINK G H, et al. Tuning Structural Motifs and Alloying of Bulk Immiscible Mo-Cu Bimetallic Nanoparticles by Gas-Phase Synthesis[J]. Nanoscale, 2013, 5(12): 5375-5383.
- [57] SUN A, WANG D, WU Z, et al. Synthesis of Ultra-Fine Mo-Cu Nanocomposites by Coreduction of Mechanical-Activated CuMoO₄-MoO₃ Mixtures at Low Temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 505(2): 588-591.
- [58] SUN A, WANG D, WU Z, et al. Mechanochemical Synthesis of Mo-Cu Nanocomposite Powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): L74-L77.
- [59] SUN A K, DONG X J, WANG X Y, et al. Synthesis of Novel Core-Shell Cu@Mo Nanoparticles with Good Sinterability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 555: 6-9.
- [60] SUN A K, WANG D Z, WU Z Z, et al. Microwave-Assisted Synthesis of Mo-Cu Nano-Powders at an Ultra-Low Temperature and Their Sintering Properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 148(3): 494-498.
- [61] ZHAO P, GUO S B, LIU G H, et al. Fast Fabrication of W-Cu Functionally Graded Material by High-Gravity Combustion Synthesis and Melt-Infiltration[J]. Journal

- of Nuclear Materials, 2014, 445(1/2/3): 26–29.
- [62] ZHAO P, GUO S B, LIU G H, et al. Fabrication of W–Cu Functionally Graded Material with Improved Mechanical Strength[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 601: 289–292.
- [63] MA D Q, XIE J P, LI J W, et al. Synthesis and Hydrogen Reduction of Nano-Sized Copper Tungstate Powders Produced by a Hydrothermal Method[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 46: 152–158.
- [64] LEEMA N, RADHA P, VETTIYEL S C, et al. Characterization, Pore Size Measurement and Wear Model of a Sintered Cu–W Nano Composite Using Radial Basis Functional Neural Network[J]. Materials & Design, 2015, 68: 195–206.
- [65] HE G, XU K Y, GUO S B, et al. Preparation of Tungsten Fiber Reinforced-Tungsten/Copper Composite for Plasma Facing Component[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 455(1/2/3): 225–228.
- [66] JOHNSON J L, PARK S J, KWON Y S, et al. Erratum to: The Effects of Composition and Microstructure on the Thermal Conductivity of Liquid-Phase-Sintered W–Cu[J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2010, 41(6): 1564–1572.
- [67] 张福斌, 陈 强, 王正铎. 双辉光制备 W/Cu 薄膜及其性能的研究 [C]//2011 中国电工技术学会学术年会论文集. 北京: 中国电工技术学会, 2011: 885–888.
- ZHANG Fubin, CHEN Qiang, WANG Zhengduo. Properties of Tungsten-Copper Coating Prepared by Double-Glow Plasma[C]//2011 Symposium of China Electrotechnical Society. Beijing: China Electrotechnical Society, 2011: 885–888.
- [68] HASHEMPOUR M, RAZAVIZADEH H, REZAIIE H. Application and Conceptual Explanation of an Energy-Based Approach for the Modelling and Prediction of Sliding Wear[J]. Wear, 2010, 269(5/6): 405–415.
- [69] XI X L, XU X Y, NIE Z R, et al. Preparation of W–Cu Nano-Composite Powder Using a Freeze-Drying Technique[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2010, 28(2): 301–304.
- [70] WEI X X, TANG J C, YE N, et al. A Novel Preparation Method for W–Cu Composite Powders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 661: 471–475.

Research Progress in Molybdenum-Copper Composites

SUN Aokui¹, CHEN Qingrou¹, LIU Yuejun¹, WANG Haijun², WANG Dezhi³

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Mo–Cu composites are of special merits because of excellent physical, mechanical and electronic properties, such as high thermal and electrical conductivity, low and alterable thermal expansion coefficient, light weight, nonmagnetic, good high–temperature performance and fair plasticity. These properties rendered Mo–Cu composites widespread applications in electronic packing devices, heat sink materials, vacuum technology (electrical contact), aerospace field and so on. Domestic and international research status of Mo–Cu composites was systematically summarized such as spray drying process, electroless plating, mechanical alloying, sol-gel method, chemical coprecipitation and powder injection forming method, with the latest preparation methods and research approaches emphatically demonstrated based on their development of applications. The defects restricting its large-scale application were detected as well. The development trend and direction of high performance Mo–Cu composites were also prospected based on the limitations of existing researches in order to prepare the well performed Mo–Cu composites by utilizing simple and green approaches with low energy consumption.

Keywords: Mo–Cu composite; performance; application; preparation method