

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B22F 9/00 (2006.01)

C22C 27/04 (2006.01)

C22C 1/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01117875.2

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325209C

[22] 申请日 2001.3.29 [21] 申请号 01117875.2

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 29 [33] US [31] 60/193023

[32] 2001. 3. 13 [33] US [31] 09/804,876

[73] 专利权人 奥斯兰姆施尔凡尼亚公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 L·P·多尔夫曼 M·J·谢陶尔

D·L·豪克 A·斯皮特斯博格

J·N·丹

[56] 参考文献

CN1160773A 1997. 10. 1

US5372845A 1994. 12. 13

US5631044A 1997. 5. 20

US2572300A 1951. 10. 23

审查员 徐趁肖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称

Mo - Cu 复合粉末

[57] 摘要

提供一种 Mo - Cu 复合粉末, 该粉末由单个有限微粒构成, 每个微粒都具有一个铜相和一个钼相, 其中钼相基本上包着铜相。该复合粉末可以通过普通的 P/M 技术来固结并且根据在这里所述的方法在没有铜渗出的情况下进行烧结以生产出具有非常好的形状保持性、高烧结密度和细小的微观结构的 Mo - Cu 假合金工件。

1.一种钼-铜复合粉末，包括单独的有限微粒，每个微粒具有一个铜相和一个钼相，该单独的有限微粒还具有烧结的钼网，其中在该网中的空隙填充有铜，以使钼相基本上包着铜相。

2.权利要求1的复合粉末，其中单个微粒的尺寸为 $0.5\ \mu\text{m}$ 到 $1.5\ \mu\text{m}$ 。

3.权利要求2的复合粉末，其中复合粉末包括有限微粒的团粒。

4.权利要求3的复合粉末，其中所述团粒的尺寸为 $15\ \mu\text{m}$ 到 $25\ \mu\text{m}$ 。

5.权利要求1的复合粉末，其中粉末含有2wt.%到40wt.%的铜。

6.一种制备Mo-Cu假合金的方法，包括：

(a)使钼-铜复合粉末固结以形成一种压块，该复合粉末的铜含量为2wt.%到40wt.%并且包括单独的有限微粒，每个微粒具有一个铜相和一个钼相，其中钼相基本上包着铜相；

(b)在第一烧结步骤中在 1030°C 到 1050°C 之间的温度下烧结该压块以形成钼构架；

(c)在第二烧结步骤中，在 1050°C 到 1080°C 之间的温度下，对由铜含量为26wt.%到40wt.%的复合粉末制成的压块进行烧结，而在 1085°C 到 1400°C 之间的温度下，对由铜含量为2wt.%到25wt.%的复合粉末制成的压块烧结。

7.权利要求6的方法，其中所述Mo-Cu复合粉末在固结之前与一种粘结剂和/或润滑剂混合。

8.权利要求7的方法，其中在烧结之前在 200°C 到 450°C 的温度下加热该压块以除去粘结剂和/或润滑剂。

9.权利要求6的方法，其中在烧结之前在 930°C 到 960°C 的温度下加热该压块以除去氧。

10.权利要求6的方法，其中Mo-Cu假合金的密度为理论密度的97%到99%。

11.权利要求10的方法，其中Mo-Cu假合金具有一种微观结构，该结构具有在 $1\ \mu\text{m}$ 到 $5\ \mu\text{m}$ 的范围内的钼晶粒以及在 $2\ \mu\text{m}$ 到 $15\ \mu\text{m}$ 的范围内的铜区域。

Mo-Cu复合粉末

5 技术领域

本发明涉及钼铜 (Mo-Cu) 复合粉末, 尤其涉及用来制作用于电子学、电子包装和电器工程用途的元件的Mo-Cu复合粉末。这些用途的例子包括散热片、散热器、电接触件以及焊接电极。

背景技术

10 Mo-Cu假合金的特性类似于W-Cu假合金。然而, 它们具有重量更轻和可加工性更高的额外优点, 这使得它们更适用于微型电子工业。

制作由Mo-Cu假合金构成的工件的常见方法之一包括用液态铜渗透进单独烧结的多孔钼坯料中。所渗透的工件具有用作假合金的骨干的固态钼构架。该构件在渗透 (以及高温操作) 期间通过毛细作用力保持液态铜。该渗透方法的一个缺点在于, 它不允许近似于网状或网状部件的制造。因此, 就需要许多机
15 加工操作来得到渗透工件的最终形状。

形成Mo-Cu工件的其它方法包括采用粉末冶金 (P/M) 技术例如热压法、爆炸压制法、喷射铸造法、带式成形以及轧制来使钼和铜粉末的混合物固结。和渗透方法不一样, 这些方法没有用于烧结钼构架的单独步骤。因此, 通过P/M
20 方法制成的工件不是完全缺乏钼构架就是其构架强度降低。建议用高压紧力、再压制再烧结以及在压力下烧结 (热压) 来提高Mo-Mo接触以及钼构架的强度。虽然P/M技术允许近似于网状或网状部件的制造, 但是将工件烧结至完全致密, 在Mo-Cu系统中缺乏可溶性、钼对于铜的润湿性差并且铜在烧结期间会从组分中渗出的情况下是复杂的。另外, 加入烧结活化剂例如镍和钴来改善密实度对
25 Mo-Cu假合金的导热性是有利的, 而导热性对于许多电子工业用途来说是至关重要的。

为了改善通过P/M方法制成的Mo-Cu假合金的均匀性和密度, 曾经采用过Mo-Cu复合粉末, 其中钼微粒通过化学沉积或电镀方法被涂覆上铜。然而, 该铜涂层减少了钼微粒之间的接触面积并降低了钼构架的强度。而且, 这些粉末
30 没有防止在烧结期间铜从组分中渗出, 并且仍然需要热压来改善工件的烧结密度。因此, 最好能有这样一种Mo-Cu 复合粉末, 该粉末能够应用在P/M方法中

以在没有铜渗出的情况下形成具有坚固的烧结钼构架的网状或近似于网状的Mo-Cu工件。

发明内容

本发明的目的在于消除现有技术的那些缺点。

- 5 本发明另一个目的在于提供一种相分布的Mo-Cu复合粉末，该相分布有利于形成坚固的钼构架并且有利于在烧结期间铜在构架内部的渗透。

本发明还有一个目的在于提供一种用于生产一种具有高度混合金属相的钼-铜复合氧化粉末的钼-铜复合氧化物粉末。

- 10 本发明还有一个目的在于提供一种制作具有坚固的钼构件和高烧结密度且没有铜渗出的钼-铜假合金工件的P/M方法。

根据本发明的一个目的，提供一种钼-铜复合粉末，其包括单独有限的微粒，每个微粒具有铜相和钼相，其中钼相基本上包着铜相。

根据本发明另一个目的，提供一种制作CuMoO₄基复合氧化粉末的方法，该方法包括：

- 15 (a)形成氧化钼和氧化铜的混合物，氧化钼来自重钼酸铵、偏钼酸铵或二氧化钼；以及
(b)在某一温度下烧制该混合物足够的时间，以形成CuMoO₄基复合氧化物。

根据本发明另一个目的，本发明的钼-铜复合粉末是通过以下方法制成的：

- 20 (a)第一步先把CuMoO₄基复合氧化粉末还原，以形成一种金属铜和钼的氧化物的初始混合物，而不会形成低熔点的钼酸亚铜相；以及
(b)第二步在一个温度下是该初始混合物还原足够的时间，以把氧化钼还原成金属钼。

- 25 在本发明另一个方面中，还提供一种用于制作钼-铜假合金的方法，该方法包括：

(a)使钼-铜复合粉末固结以形成一种压块，该钼-铜复合粉末的铜含量大约为2wt.%到40wt.%并且包括单独的有限微粒，每个微粒具有铜相和钼相，其中钼相基本上包着铜相；

- 30 (b)在第一烧结步骤中在大约1030°C到1050°C之间的温度下烧结该压块以形成钼构架；

(c)在第二烧结步骤中，在大约1050°C到1080°C之间的温度下，对由铜含

量约为26wt.%到40wt.%的复合粉末制成的压块进行烧结，而在大约1085℃到1400℃之间的温度下对由铜含量约为2wt.%到25wt.%的复合粉末制成的压块进行烧结。

附图说明

5 图1为通过相对铜含量为15wt.%的基于 CuMoO_4 复合氧化粉末在300℃下的氢还原而形成的第一阶段还原产品的X射线衍射图案。

图2为采用反向散射电子成像方法得到的钼-铜复合粉末的烧结块的断面的SEM显微照片。

图3为在图2所示的照片中显示出的有限微粒的放大图。

10 图4为Mo-15Cu假合金的端面的SEM显微照片。

图5为Mo-40Cu假合金的端面的SEM显微照片。

具体实施方式

为了更好地理解本发明、以及其它和进一步的目的、优点和其性能，则要结合上述附图参照下面的说明书以及附属的权利要求书。

15 我们已经发明出一种钼-铜 (Mo-Cu) 复合粉末，该粉末含有有限双相微粒，每个微粒具有铜相和钼相，其中铜相基本上由钼相包着。本发明的成团粒的Mo-Cu复合粉末的颜色为纯钼粉末的灰色，该颜色与基本上包着铜相的钼相一致。优选的是，该Mo-Cu复合粉末含有大约2wt.%到40wt.%的Cu。

通常，已还原的Mo-Cu复合粉末由有限的双相微粒的较大团粒构成（大约为15 μ m到25 μ m的数量级）。在SEM观察下，在该团粒中的有限微粒显示出不规则形状并且尺寸在大约0.5 μ m到1.5 μ m的范围内。每个有限微粒具有烧结的钼网络，其中的空隙填充有铜。该独特的Mo和Cu相的独特分布提供基本由Mo相对Cu相的包封，并且导致在较大的团粒内最高的混合度。

25 因为铜相被钼相包着，所以就能实现具有几个理想特征的强化烧结过程。这些特征包括：(1) 在压实粉末之后形成Mo-Mo微粒接触；(2)在熔融铜之前烧结基本上密实的Mo构架；(3)液态铜在该构架中的内部渗透，并且通过毛细作用力保持在该构架内部；(4)在有液态铜存在并且没有液态铜从该致密物中渗出的情况下进行烧结。

30 该Mo-Cu复合粉末是通过具有控制量的三氧化钼 (MoO_3) 的基于钼酸铜的复合氧化物系统的化学合成和氢还原生产出来的。通常，钼酸铜 (CuMoO_4) 是通过 MoO_3 和CuO或 Cu_2O 之间在600℃的空气中经过40小时的固相反应来制成的。然而，作为整个金属含量 (Cu+Mo) 的百分比， CuMoO_4 中金属铜的含量相当高，大约为40重量百分比 (wt.%)。这比在一些工业用途中所用的Mo-Cu

假合金中的铜含量高得多。例如，对于电子包装而言要求在Mo-Cu材料中的铜含量为15-25 wt.%。该问题是通过在一个宽范围内，由MoO₃的第二相的变化量的共同合成来转化CuMoO₄基复合氧化物的铜含量而解决的。CuMoO₄和MoO₃相的结合，使该复合氧化物的铜含量降低到电子应用所要求的范围内。优选的是以整个金属含量的百分比计，该CuMoO₄基复合氧化物的铜含量可以在大约2wt.%到40wt.%之间改变。除非另外指出，对于复合氧化物的相对铜含量在这里以氧化物总金属含量的百分比来表示。

CuMoO₄基复合氧化物的合成

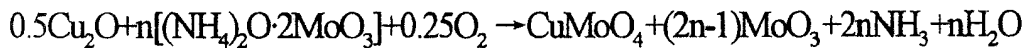
通过固相合成来制备该复合氧化物。固体反应物（铜和钼的氧化物）的比例要足以合成含有CuMoO₄相和所控制量的MoO₃相的最终产品。合成相的比例（尤其是MoO₃的量）控制了CuMoO₄基复合氧化物中的铜含量。优选的CuMoO₄基复合氧化物的通式，以摩尔为基础，被表示为CuMoO₄+ xMoO₃，其中x大约为29到0。该共同合成的CuMoO₄和MoO₃相存在于每个复合氧化物微粒中，这就形成非常高的混合度的铜和钼。

在优选的合成方法中，采用两种反应物的组合：(i)络合着的氧化钼和氧化铜，尤其是重钼酸铵(ADM、(NH₄)₂Mo₂O₇)或钼酸六铵(APM、(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)和氧化亚铜(Cu₂O)或氧化铜(CuO)，以及(ii)二氧化钼(MoO₂)和氧化亚铜或氧化铜。在250℃以上温度的空气中，络合氧化钼受到热分解（如，(NH₄)₂Mo₂O₇→2MoO₃+2NH₃+H₂O），并且Cu₂O和MoO₂被氧化成CuO和MoO₃。这些相转变显著地增加了反应物的表面面积和表面能量，从而加快了它们固相的相互扩散反应以及CuMoO₄基复合氧化物的形成。因此，CuMoO₄基复合氧化物可以通过将这些氧化物的混合物在大约650℃到750℃的温度下只烧制大约5个小时来形成。

硅被选作用来容纳固相合成的CuMoO₄基复合氧化物的材料，因为三氧化钼容易与多数其它金属发生反应并且形成钼酸盐，并且金属氧化物传统上被用来制造用于固相合成过程的舟和盘。与反应物中的整体硅含量相比较，使用硅舟能稍微增加复合氧化物的硅含量。然而，整体硅的含量保持较低，并且被认为基本上不能影响最终Mo-Cu复合粉末的烧结能力或Mo-Cu假合金的导电性/导热性。

第一优选合成方法可以通过有关ADM和Cu₂O的反应来说明。ADM的组

成可以用 $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ 来表示, 并且该合成反应为:



通过在大约15.0到0.5的范围内改变参数n, 可以将由上述反应合成的 CuMoO_4 基复合氧化物中的相对铜含量控制在大约2wt.%到40wt.%的范围内。

5

实施例1

在 CuMoO_4 基复合氧化物的合成中, 采用中值粒度为 $198.8 \mu\text{m}$ 的AMD和中值粒度为 $14.5 \mu\text{m}$ 的氧化亚铜作为固体反应物。(除非另外指定的采用Microtrac MT, X-100粒度分析仪所确定的粒度。)在这些试验中的固体反应物的总重在0.5到1.0kg的范围内。在刚玉球状研磨器中研磨, 研磨中刚玉与反应物的重量比在1.5-1范围内变化。研磨的时间为个1小时。所研磨的氧化物混合物的淡褐色是混合了ADM(白色)和 Cu_2O (褐色)的结果。对这些反应物采用研磨是优选的, 因为ADM和APM粉末的中值粒度通常要大于氧化铜的中值粒度, 这使得难以单独通过机械混合来得到均匀的混合物。

在试验炉中用一根氧化铝管在空气中来进行合成反应。硅舟被用作反应容器。150g重的所研磨的氧化物在舟中形成大约0.5英寸的床深。炉温增加的速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。合成的温度为 750°C , 并在该温度下保温5小时。进行五次试验, 其中所合成的复合氧化物的相对铜含量在8到40wt.%的范围内变化。

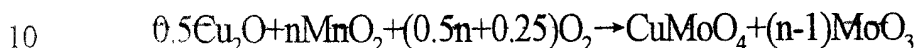
所有合成的复合氧化物形成烧结块, 这些烧结块需要在钵体中碾碎。烧结块归结于高反应温度和所研磨的固体反应物的高扩散活性, 尤其是在现场制成 MoO_3 时。碾磨材料被筛选成-100mesh。合成的粉末具有 CuMoO_4 基复合氧化物的黄绿色特征。元素和X射线衍射(XRD)相分析被用作粉末特征鉴定。与 MoO_3 (3.26\AA)和 CuMoO_4 (3.73\AA)相关的主XRD峰用来计算XRD峰的强度比。表1根据反应物的数量, 对用于复合氧化物的计算值与合成复合氧化物的测量值进行了比较。

表 1

计算值		测量值	
相对铜含量 wt. %	MoO ₃ /CuMoO ₄ 的摩尔比	相对铜含量 wt. %	MoO ₃ /CuMoO ₄ 的 XRD峰的强度化
8	6.616	7.6	5.23
16	2.477	15.5	1.48
24	1.097	23.8	0.94
32	0.404	31.7	0.38
40	0	39.9	0.15

所述相对铜含量的测量值和计算值之间的相互关系，随着合成粉末的铜含量增长，并且在95.0%到99.75%的范围内。在产品相的预定比和实际比与铜含量的趋势之间，还观察到良好的相互关系。

- 5 在第二种和更优选的合成方法中，易碎的CuMoO₄基复合氧化物是由没有碾磨的脱水固体反应物制成的，其中至少一种反应物在合成期间受到相变，例如现场的MoO₂氧化成MoO₃以及Cu₂O氧化成CuO。当在第一方法中，合成复合氧化物的铜含量通过改变反应化学当量来控制。合成反应采用一摩尔CuO或半摩尔Cu₂O。对于用Cu₂O来说，其反应可以被表示为：



通过在大约0.5到1.0的范围内改变参数n，可以将CuMoO₄基复合氧化物中的相对铜含量控制在大约2wt.%到40wt.%的范围内。而且，由于二氧化钼和氧化铜的中值粒度在相同的量级，在不研磨的情况下，通过机械混合，可以得到均匀的起始固体反应物的混合物。

15 实施例2

在该实施例中，用MoO₂ (D₅₀=5.3 μm)、Cu₂O (D₅₀=14.5 μm) 并且CuO (D₅₀=13.3 μm) 来制备该复合氧化物。通过在实验室的V-混合器将这些氧化物混合30分钟，制备出总重为0.5到1.0kg的起始混合物。该起始混合物的颜色从褐色 (MoO₂+Cu₂O) 到黑褐色 (MoO₂+CuO)。

- 20 在空气中采用和实施例1中一样的设备来进行合成。100g重的所混合的氧化物在舟中形成大约0.5英寸的床深。炉温上升的速度为2°C/分钟。合成温度为650°C，并在该温度下保温5个小时。在该合成复合氧化物中的相对铜含量在5

到40wt.%的范围内变化。

在每种情况中，形成均匀松散的烧结块。该材料是非常易碎的，并且可以通过在手指之间揉搓而碎裂成粉末。该合成的粉末具有 CuMoO_4 基合成氧化物的黄绿色特征。粉末被筛选为-100目并且经过在实施例1中所述的同样的分析。在表2中的数据描述了由 MoO_2 和 Cu_2O （列A）以及 MoO_2 和 CuO （列B）合成的复合氧化物粉末的特性。

表 2

计算值		测量值			
相对铜含量 wt. %	$\text{MoO}_3/\text{CuMoO}_4$ 的摩尔比	相对铜含量 wt. %		$\text{MoO}_3/\text{CuMoO}_4$ 的 XRD峰强度比	
		A	B	A	B
5	11.583	4.68	4.66	7.2	7.2
10	4.961	9.64	9.60	3.2	4.3
15	2.753	14.45	14.47	1.9	2.3
20	1.649	19.30	19.49	1.2	1.8
25	0.987	24.39	24.27	0.8	0.9
30	0.545	29.52	29.62	0.5	0.3
35	0.230	34.53	34.66	0.1	0.3
40	0	39.40	39.78	0	0.1

所述相对铜含量的测量值和计算值之间的相互关系随着铜含量而增加，并且在93.4%到99.0%的范围内。在产品相的预定比和实际比相对铜含量的走势之间，还观察到良好的相互关系。

实施例3

进行附加试验，以论证在 CuMoO_4 基复合氧化物中的铜含量，可以通过控制在合成中参加的氧化铜的量来调节到指定的量。采用了与由反应的化学计量所要求的数量相比，4wt.%的 Cu_2O 的过量。实验条件和实施例2中的完全一样。表3把合成的复合氧化物的实际铜含量和由化学计量所指定的铜含量进行了比较。实际铜含量与指定的数值的相互关系被计算为铜含量的实际值与指定值之

间的比值。

表 3

指定的铜 wt. %	实际值 (无Cu ₂ O过量)	相互关系	实际值(有4wt.%的 Cu ₂ O过量)	相互关系
5	4.68	0.936	5.08	1.016
10	9.64	0.964	10.39	1.039
15	14.45	0.963	15.39	1.026
20	19.30	0.965	19.63	0.981
25	24.39	0.975	24.97	0.998
30	29.52	0.984	29.75	0.991
35	34.53	0.986	35.76	1.022
40	39.40	0.985	40.53	1.013

这些结果证明，加入比由化学计量所要求的过量4 wt.% 的氧化铜反应物，可以用来将在所得到的复合氧化物中的相对铜含量调节到更接近指定的量。

5

实施例4

在大型带式炉中，进行合成其相对铜含量为15wt.%的CuMoO₄基复合氧化物。固体反应物为MoO₂和Cu₂O。在大型V混合器中制备出300kg其Cu₂O含量过量4wt.%的反应物的混合物。1.5kg的起始混合物在硅盘中形成大约0.5英寸的床深。在平均温度为675°C的空气中进行合成，并且其平均停留时间大约为4小时。

10 该炉子的生产率大约为每小时6kg复合氧化物。总共要合成268kg的最终产品。该材料从硅盘中被排放到振动的筛网上，碎裂并筛选成-60目并且被收集在一个漏斗中。在V混合器中混合该产品并且分析其粒度分布和铜含量。将最终产品的样品进行碾磨并筛选为-100目，然后进行XRD分析。从而得到以下产品特征：

粒度分布：D₉₀=18.5 μ m

15

D₅₀=5.5 μ m

D₁₀=2.1 μ m

相对铜含量：15.36wt.%

MoO₃/CuMoO₄的XRD峰强度比：1.8

20 在生产炉中合成的复合氧化物粉末的相组成和铜含量和在实验室中合成的粉末的相应性能非常相似。

CuMoO₄基复合氧化物的还原

在一般方法中存在的涉及机械混合的氧化物粉末混合物的关键问题之一源于钼和铜的氧化物的还原温度之间显著差异。该差异引起过早出现由聚结而产生铜和其偏析。这又导致在还原的Mo-Cu复合粉末中Mo和Cu相的不均匀分布。相反，由合成的CuMoO₄基复合氧化物的氢还原所生成的Mo-Cu复合粉末具有非常好的均匀性。在合成的CuMoO₄基复合氧化物中，铜和钼之间接触的原子能级和在还原温度方面的差异，可以用来很好低控制金属相出现的顺序，从而导致一种由单独的双相颗粒构成的均匀的Mo-Cu复合金属粉末，其中Mo相基本上包着铜相。

10 在一个优选的实施方案中，CuMoO₄基复合氧化物的氢还原在两个阶段中进行。第一阶段还原在大约250°C到大约400°C的温度下进行，并且使铜从该复合氧化物中还原出来，从而生成金属铜和氧化钼的最初的混合物。第二阶段还原在大约700°C到大约950°C的更高温度下进行，并且使氧化钼还原成金属钼，这导致形成双相微粒并且铜相基本上由钼相所包着。

15 该两阶段还原反应是优选的，因为CuMoO₄相的氢还原因为钼酸铜会歧化成钼酸亚铜而变得复杂了，Cu₆Mo₄O₁₅和Cu₂Mo₃O₁₀具有相对较低的熔点（分别为466°C和532°C）。在氢还原的最初阶段时形成这些相是有害的，因为它会熔融粉末并且妨碍还原过程。人们发现可以通过利用热力学概率来防止形成这些液相，即CuMoO₄基复合氧化物中的铜可以在低于钼酸亚铜的熔点的温度下被还原。在第一阶段还原中采用较低的还原温度，消除了低熔点钼酸亚铜的形成，并且生成Mo氧化物和金属铜的最初的混合物。虽然在第一阶段氢还原期间会形成微量其它钼酸盐，Cu₃Mo₂O₉和Cu₆Mo₅O₁₈，但是这些钼酸盐具有高温稳定性并且不会引起任何混乱。

25 在第二阶段，氧化钼被还原成金属钼。用于将Mo从其三氧化物中还原出来的一般方法通常涉及两个在不同温度范围内进行的步骤。首先，MoO₃在600-700°C下被还原成MoO₂，然后MoO₂在950-1100°C下被还原成Mo。然而在CuMoO₄基氧化复合物的还原中，那看起来似乎是由刚刚还原得到的Cu相与Mo氧化物紧密接触所引起的催化作用。这导致MoO₃→MoO₂还原步骤的温度下降到350-400°C，并且MoO₂→Mo还原步骤的温度下降到700-950°C。另外，Cu相的存在导致钼沉积在Cu上，这就抑制了铜颗粒的聚结和长大并且使得Cu相逐

30

渐被Mo相包围。这种机制被认为有助于控制复合Mo-Cu颗粒的尺寸和均匀性。

在第二还原阶段之后，已还原的Mo-Cu复合粉末可能需要钝化，以降低它们氧化和自燃的可能性。具体而言，人们发现氧含量低于5000ppm的已还原的Mo-Cu复合粉末的氧化性和自燃性，可以通过在从炉子出来之后用氮气钝化该粉末1到2个小时来进行抑制。

下面的实施例说明了还原所述合成的CuMoO₄基复合氧化物以形成本发明的Mo-Cu复合粉末。

实施例5

含有15wt.%相对铜含量的CuMoO₄基复合氧化物在实验炉中与流动的氢一起进行第一阶段的还原反应。大约150g的氧化物在因科镍合金舟中形成大约0.5英寸的材料床深。还原温度为150、200、300和400℃。炉温上升的速度为5℃/分钟，并且在还原温度下保温4小时。所得到的产品被筛选为-60目并进行XRD分析。

在该还原产物中没有发现任何低熔点的钼酸亚铜（Cu₆Mo₄O₁₅或Cu₂Mo₃O₁₀）。在150-200℃温度范围内还原所得到的产物中发现微量的Cu₃Mo₂O₉相和Cu₆Mo₅O₁₈相。铜的还原反应看起来似乎是在大约200℃下开始并且在大约300℃下完成。在300℃下所还原出的产物中的主要相是Cu、MoO₂以及MoO₃。显然在该产物中没有还原的MoO₃是相当活跃的，并且在暴露在空气中的时候受到一种发出热量的部分水合作用。这就要求在300℃下还原得到的产物要在空气中冷却大约20到30分钟。一旦冷却下来，所述具有黑灰色颜色的还原产物就容易筛选为-60目。在400℃下还原得到的产物中的主要相是Cu和MoO₂。在这种情况下，该产物的温度在暴露到空气之后不会上升。在400℃下还原得到的产物是结块的，需要进行粉碎以将它变成能被筛选为-60目的粉末。

实施例6

在具有三个加热段的大型氢还原炉中进行与在实施例5中所用的相同的CuMoO₄基复合氧化物的第一阶段还原。重约2kg的氧化物在因科镍合金舟中形成大约0.5英寸的材料床深。在第一次实验中，所有加热段的温度被设定在300℃。在第二次实验中，所有加热段的温度被设定在400℃。材料在炉中的停留时间为大约4个小时。最终产品为筛选为-60目，并且进行XRD分析。

在离开炉子之后，由第一次实验生成的产物的温度需要在空气中冷却大

约30-45分钟。在所还原的产物中的主要相为Cu和MoO₂。次要的相由各种水合的三氧化钼构成。图1所示为这种材料的XRD图案。该产物的外形类似于在实施例5中在300℃下获得的材料。在由第二次实验所生成的还原产物中的主要相为Cu和MoO₂。还存在水合的三氧化钼的痕迹。该产物的外形也非常类似于在

5 实施例5中在400℃下获得的材料。

实施例7

对相对铜含量在5到40wt.%的范围内的合成的CuMoO₄基复合氧化物进行两阶段氢还原反应。采用和实施例5中一样的设备、载荷条件和温度上升速度。还原的温度为300℃（第一阶段）和700℃（第二阶段），并且每个温度下保温

10 4个小时。在将该炉子冷却到200℃下之后，穿过该炉管的气流从氢气被切换成氮气。氮气流一直保持到该炉子被冷却到大约30℃。这就有效地使所还原的Mo-Cu复合金属粉末钝化。成团粒的已还原的粉末的颜色为类似于纯Mo粉末的灰色。在该Mo-Cu复合粉末中看不到铜存在的痕迹。这些粉末被筛选成-60目并且分析其铜含量、粒度分布和表面面积。在表4中给出了不同分析的结果。

15

表 4

中值粒径 μ m	Mo-Cu复合粉末的特性			
	Cu估计值, wt. %	Cu实际值, wt. %	中间粒度 μ m	表面面积 m ² /g
CuMoO ₄ +11.583MoO ₃	5	4.9	18.5	2.13
CuMoO ₄ +4.961MoO ₃	10	10.2	19.7	1.53
CuMoO ₄ +2.753MoO ₃	15	15.3	15.7	1.95
CuMoO ₄ +1.649MoO ₃	20	20.4	23.5	1.61
CuMoO ₄ +0.987MoO ₃	25	25.9	22.3	(2.06)
CuMoO ₄ +0.545MoO ₃	30	30.9	23.7	1.19
CuMoO ₄ +0.230MoO ₃	35	36.2	25.1	1.44
CuMoO ₄	~40	41.4	25.4	1.23

所测量出的Mo-Cu复合粉末的铜含量通常比估计值高大约2%到3.5%。

实施例8

对第二阶段还原温度对所得到的Mo-Cu粉末的特性的影响进行实验。起始的材料为已经在实施例6中在300℃下被还原的CuMoO₄基复合氧化物

(15wt.%)。除了温度上升速度为20°C/分钟之外，第二阶段的还原反应采用和实施例7一样的条件，并采用在700°C到950°C的范围的温度来进行。要进行六次还原操作。经还原的Mo-Cu复合粉末被筛选为-60目并进行分析。分析的结果列在表5中。

5

表 5

粉末特性	还原温度, °C					
	700	750	800	850	900	950
粒度分布, μm						
D_{90}	45.4	47.7	58.0	52.9	49.2	44.5
D_{50}	18.5	20.0	21.9	20.3	17.2	16.4
D_{10}	3.2	3.6	4.2	3.2	3.1	3.3
费希尔微粒尺寸, μm	2.7	3.1	3.2	3.1	2.9	(3.5)
体积密度, g/cm^3	1.15	1.16	1.13	1.10	1.10	1.06
氧含量, ppm	3400	4500	1100	1100	1050	980
比表面积, m^2/g	4.97	4.08	1.89	1.06	0.7	0.57
计算出的粒径, μm	0.13	0.16	0.34	0.61	0.93	1.13

通常，由于烧结导致的粉末结块随着还原温度的升高而增加。这些实验结果表明，在一个大范围的还原温度内，经还原的Mo-Cu复合粉末的尺寸和其体积密度不会随着温度的升高而单调地增加。另外，随着温度的增加会出现显著的烧结效果，这本身证明其比表面积的降低，并且相应地，计算出的粒径(BET
10 粒径)增加。同样，氧含量跟随这表面积的走势并且随着温度而降低。

成团粒的已还原的Mo-Cu复合粉末的颜色为类似于纯Mo粉末的灰色。在Mo-Cu复合粉末中看不到Cu存在的痕迹。为了检查该复合粉末中相的分布，要通过溅射中性粒子质谱仪(SNMS)对它们进行分析，并且通过扫描电子显微镜(SEM)采用第二电子成像(SEI)和反向散射电子成像(BEI)来对截面上
15 的金相样品进行分析。

本发明的Mo-Cu复合粉末显示出是由含有烧结的钼网格的有限的双相颗粒的大块构成的，其中网格中的空隙填充了铜。该独特的相分布导致铜相基本上被钼相包围着。如在SEM显微照片中所示，这些有限的微粒的形状是不规则的并且其尺寸在大约0.5到1.5 μm 的范围内。这与从BET表面积中所计算出的粒径

相对一致。图3 (BEI) 是在图2(BEI)中所显示的大块中所显示出的有限微粒的放大图，并且表明铜相是由钼相包围着的。该SNMS实验结果与SEM观察结果一致，在SEM观察中，它们显示出在复合粉末微粒的表面上没有铜并且这些相在粉末中分布非常均匀。

5

实施例9

采用相对铜含量为15wt.%的合成的 CuMoO_4 基复合氧化物的两阶段还原反应来进行大型实验。在和实施例6一样的炉子中采用同样的载荷条件以及 300°C 的还原温度的条件下完成第一阶段还原反应。最终产物被筛选为-60目并且在温度为 900°C 的三段式氢还原炉中在全部三个段中进行第二阶段还原。大约300g
10 氧化物在因科镍合金舟中形成大约0.5英寸的床深。材料在炉的热区中的停留时间为大约4小时。在离开炉子之后，马上把所还原的粉末倒进具有氮气氛围的不锈钢漏斗中以进行表面钝化。表面钝化1至2小时就完全消除了粉末的自然性。所得到的Mo-Cu复合粉末被筛选为-60目并且表现出具有如下的特性：

粒度分布： $D_{90}=47.0\ \mu\text{m}$
15 $D_{50}=17.9\ \mu\text{m}$
 $D_{10}=2.8\ \mu\text{m}$
费希尔微粒尺寸： $2.9\ \mu\text{m}$
比表面积： $1.65\text{m}^2/\text{g}$
计算出的粒径： $0.39\ \mu\text{m}$
20 氧含量： 2700ppm
堆积密度： $1.26\text{g}/\text{cm}^3$
铜含量： $15.06\text{wt.}\%$

在该实施例制成的粉末的尺寸和在实施例8中在 900°C 下制成的粉末非常相似。然而，表面积和氧含量大体上更高，而BET微粒尺寸大体上更小。这表
25 示在该实施例中形成的有限微粒比在实施例8中所形成的微粒更小。

Mo-Cu复合粉末的固结

在固态烧结期间形成一种刚性Mo构架，有利于获得由P/M制成的Mo-Cu假合金组分的良好尺寸稳定性。具有坚固的Mo构架的Mo-Cu假合金，即使在大量液态铜存在的情况下，在密实期间也抵抗住变形。高尺寸容差和没有变
30 形对于用于微电子和光电子用途的热管理部件（散热片）的P/M网状制造来说

尤其重要。

与本发明的Mo-Cu复合粉末相比较，基本Mo和Cu粉末的机械掺混物的烧结是缓慢的。要求高的烧结温度（高达1650-1670℃）以从混合的金属粉末中烧结出P/M密实块，这会导致铜以渗出和从组分中蒸发的形式损失掉。铜的损失使得非常难以获得高于97%的理论密度（TD）。采用助烧结剂（Fe,Co,Ni）以改善这些基本粉末混合物的烧结能力是非常不理想的，因为这会大幅度降低Mo-Cu假合金的导热性。

对于本发明的Mo-Cu复合粉末来说，我们发现铜含量以及Mo和Cu相的分布会显著地影响粉末密实块的烧结条件。在铜含量和密实块的烧结温度之间观察到一种相反的关系。详细地说，发现烧结温度从对于铜含量在26-40wt.%范围内的密实块，1050℃-1080℃的固态烧结区域，延伸到对于铜含量在2-25wt.%范围内的密实块，1085℃-1400℃的在液态铜存在下的烧结区域。

在液态铜存在的情况下的烧结，包括模仿了一般的渗透方法的两个步骤，即，钼构架的现场烧结和液态铜在该构架中的内部渗透。在铜在1083℃下熔融的情况下，钼构架中通过毛细渗透作用被内部渗透进铜。液态铜在表面张力的压力下被保留在钼构架中，在1085℃-1100℃下把溶解的氧从该熔融铜中除去。在液态铜存在的情况下，还要进一步烧结该钼构架以完成该假合金的固结。

Mo-Cu复合粉末可以被固结成已还原的、未成团粒的、或喷雾干燥的可流动状态。可以用润滑剂和/或粘结剂与该粉末混合，或在喷雾干燥期间加入以增强粉末的固结。这些材料可以包括例如硬脂酸锌、乙烯二硬脂酰胺、或乙二醇。该Mo-Cu复合粉末可以用在许多普通的P/M固结方法中，例如机械或等静压制、注射成形、带式成形、轧制和丝网印刷以便陶瓷金属化。

以下是用于对由本发明的Mo-Cu复合粉末制成的新密实件进行脱蜡和烧结的优选处理步骤：

1. 根据蜡/粘结剂的类型，在大约200℃到450℃的温度下使该密实坯件脱蜡/脱粘；
2. 在大约930℃到960℃的温度下把氧从该密实坯件中除去；
3. 在大约1030℃到1050℃的温度下烧结出大致密实的钼构架；
- 4(a). 在大约1050℃到1080℃的温度下，固态烧结出其铜含量为大约26wt.%到40wt.%的密实件；或者

4(b). 在大约1085°C到1400°C的温度下, 在有液相存在的情况下, 再烧结出其铜含量为大约2wt.%到25wt.%的密实件。

根据该方法生产出来的Mo-Cu假合金的形状, 显示没有任何铜的渗出, 并且具有非常好的形状保持性和高的烧结密度(大约97%-99%TD)以及细小的假合金微观结构(Mo晶粒在大约1 μm到5 μm的范围内; 铜区域集中在大约2 μm到15 μm的范围内;)。

实施例10

从在实施例9中制成的Mo-Cu复合粉末(15wt.%Cu), 制备出Mo-15Cu假合金样品。为了提高固结, 向该粉末混入0.5wt.%的乙烯二硬脂酰胺, 一种由Fair Lawn, New Jersey的Lonza, Inc.生产的商标为Acrawaxc的固体润滑剂。该粉末在70ksi下被机械压制成生坯密度为大约62%TD的扁平样品(33.78×33.78×1.62mm)。为了确保在脱蜡和烧结期间热量均匀地转移到样品上, 在纯铝沙中来处理这些样品。在实验炉中用铝管在流动的氢中来完成热处理。为了防止管子在热应力的作用下裂开, 加热/冷却速率要限制为2°C/分钟。烧结循环包括: 在450°C到950°C的温度下保温1小时以除去粉末润滑剂和表面的氧; 在1040°C下保温1小时以便现场烧结出钼构架; 在1100°C下保温2小时以便让液态铜在钼构架的内部渗透, 从熔融铜中除去溶解的氧并且预烧结这些样品; 以及在1230°C下保温2小时以便最终使这些样品固结。后面的温度是根据在没有通过过度烧结钼构架而引起铜渗出的情况下获得的最高假合金密度, 通过经验确定出来的。

在几个连续的操作(每操作有三个样品)中, 已还原的Mo-15Cu粉末显示出非常好的烧结能力、没有铜渗出并且烧结的密实件具有良好的形状保持性。平均的线性收缩为15%, 并且烧结密度和导电率的平均值分别在98.8-99.0%TD和36.6-36.7%IACS的范围内。

这些烧结样品的导热性是从Mo-Cu假合金中的导电性和导热性之间的报告出的相互关系中确定出来的。对于一种渗透的Mo-15Cu假合金来说, 51.0nΩ·m(等于33.8%IACS的导电性)对应于166W/m·K的导热性。对于由Mo-15Cu复合粉末制成的样品而言, 测量出在导电性中的1.085倍的增加, 会使样品的导热性上升到大致高于约180W/m·K。

在图4中显示出其中一个Mo-15Cu假合金样品的断面的SEM显微照片。该

假合金的钼构架是由几乎圆形的、高度互连的晶粒形成，其分布、顺序和尺寸在液相存在的情况下，受到再分组和有限长大的影响。晶粒的尺寸在大约1微米到4微米的范围内。圆形互连的晶粒表明，在液相存在的情况下，由微粒重组构成的烧结结构以及通过在烧结温度下，由钼在液态铜中的微小的溶解性所提供的晶粒形状的适应性。Cu的平均尺寸在大约2微米到15微米的范围内。在烧结之前已还原粉末的去团粒，预期能基本上改善P/M假合金的微观结构的均匀性。

实施例11

从在实施例7中制成的Mo-Cu复合粉末（40wt.%Cu），制备出Mo-40Cu假合金样品。采用和实施例10相同的条件来压制这些样品。更高的铜含量基本上能改善这些样品的可压制性，这些样品的生坯密度为73%TD。如在实施例10一样，最终固结的温度，是根据在没有通过过度烧结钼构架而引起铜渗出的情况下获得最高的假合金密度，通过经验确定出来的。已经证实，高铜含量将最终固结温度限制在1065°C上，因此将它带进固态烧结区域。

在两个连续的操作（每操作有三个样品）中，已还原的Mo-40Cu粉末显示出非常好的烧结能力，并且烧结的密实件具有良好的形状保持性。平均的线性收缩率为9%，并且烧结密度和导电率的平均值分别在97.8-97.9%TD和50.7-51.0%IACS的范围内。与实施例10中的Mo-15Cu样品的相比，更低的线性收缩率可以通过以下事实来解释：Mo-40Cu样品被压制到更高的生坯密度并被固结到更低的烧结密度。

在图5中显示出一个Mo-40Cu假合金样品的断面的SEM显微照片。通过比较图4和5中的显微照片，可以明显看出固态烧结和在液相存在的情况下烧结之间的巨大差异。已经在1040°C下烧结出的钼构架，在1065°C下烧结期间只有很小的变化。其尺寸和几何形状几乎未受烧结影响的Mo微粒串表明，没有微粒重组和尺寸适应性烧结机制，这些现象只在存在液相的情况中才有。因此，固态烧结的假合金的微观结构，比在存在液相的情况下烧结出的假合金的微观结构要更没有顺序（更多的Mo微粒串，更大的Cu区域）。然而固态烧结的材料的高烧结密度表明，在烧结之前的已还原的Mo-40Cu粉末的解聚结作用可以大体上改善P/M假合金的微观结构的均匀性。

虽然已经显示并说明了本发明的优选事实方案，但是对于那些本领域普

通技术人员来说显而易见的是，在不脱离由附属的权利要求书所限定的本发明的范围的情况下可以对本发明做出各种改变和改进。

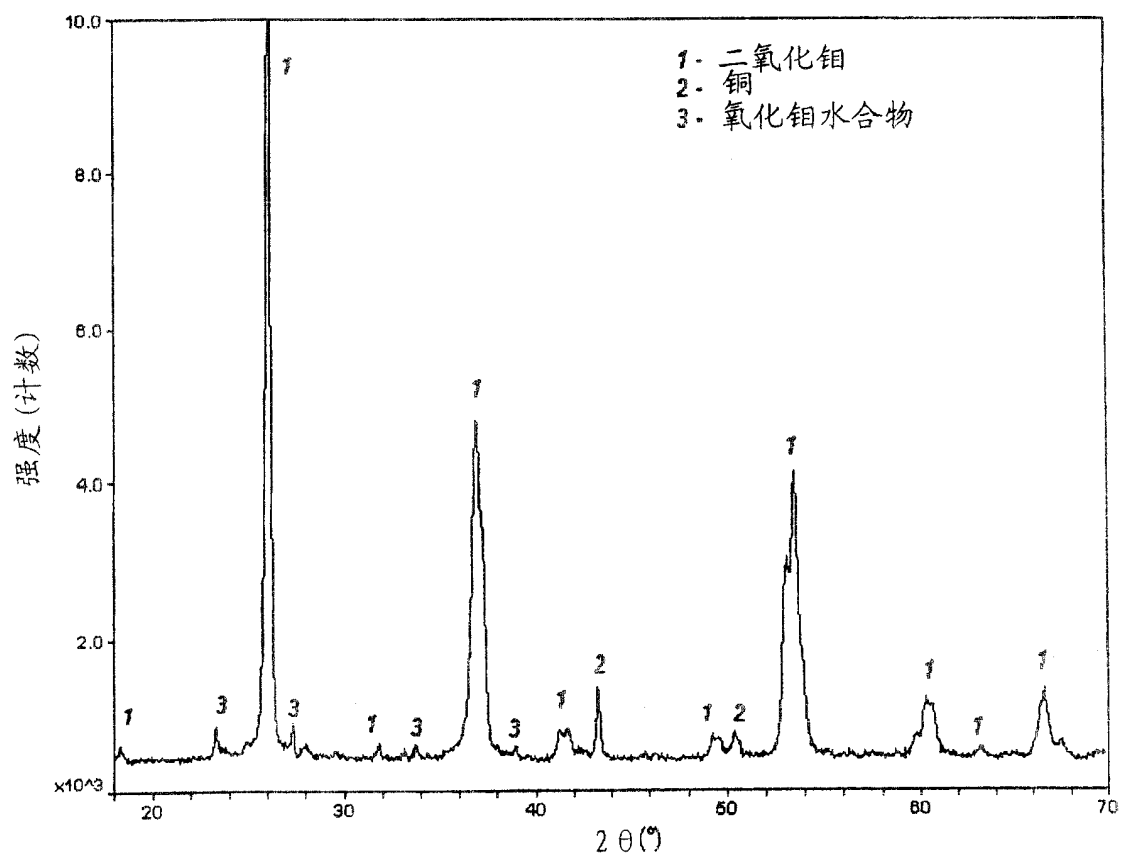


图 1

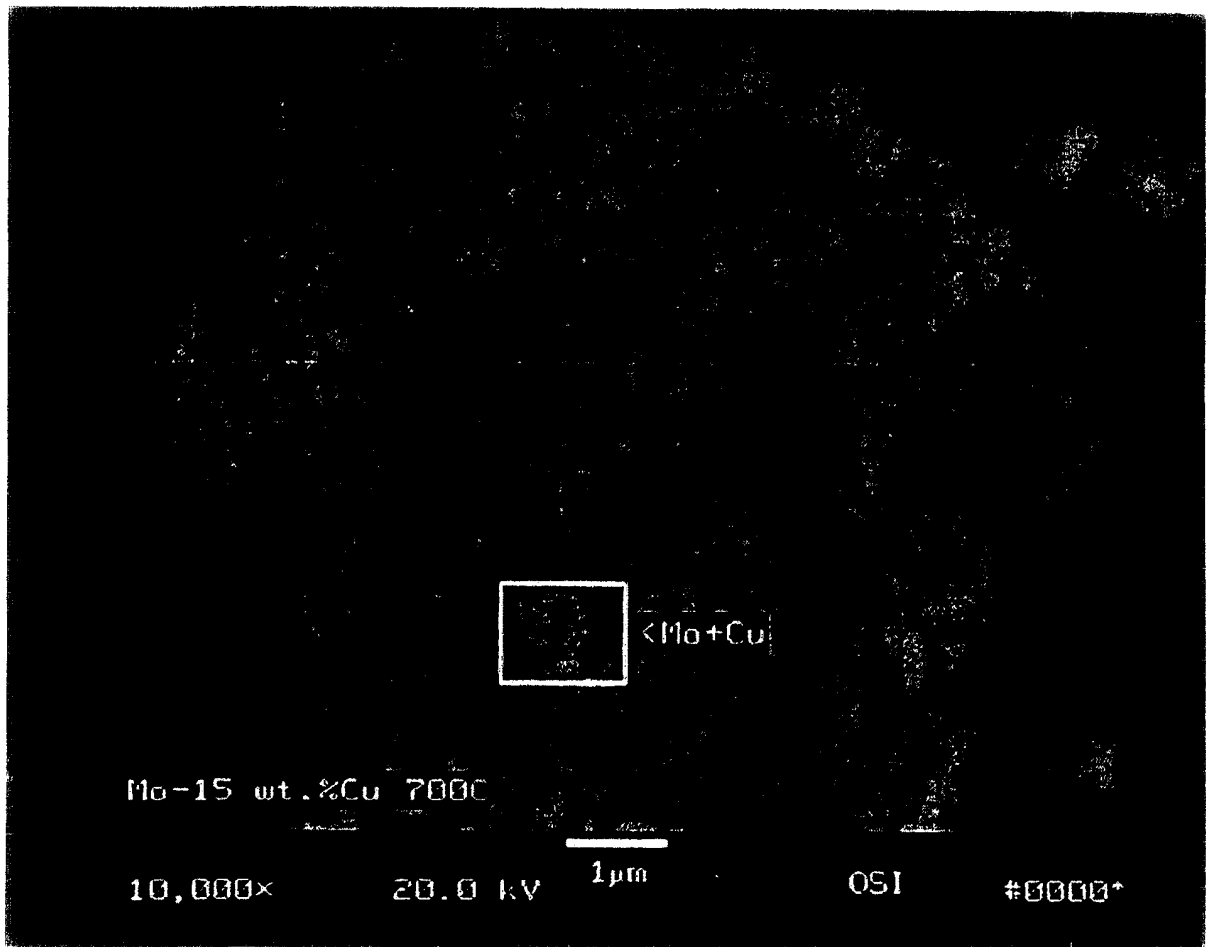


图2

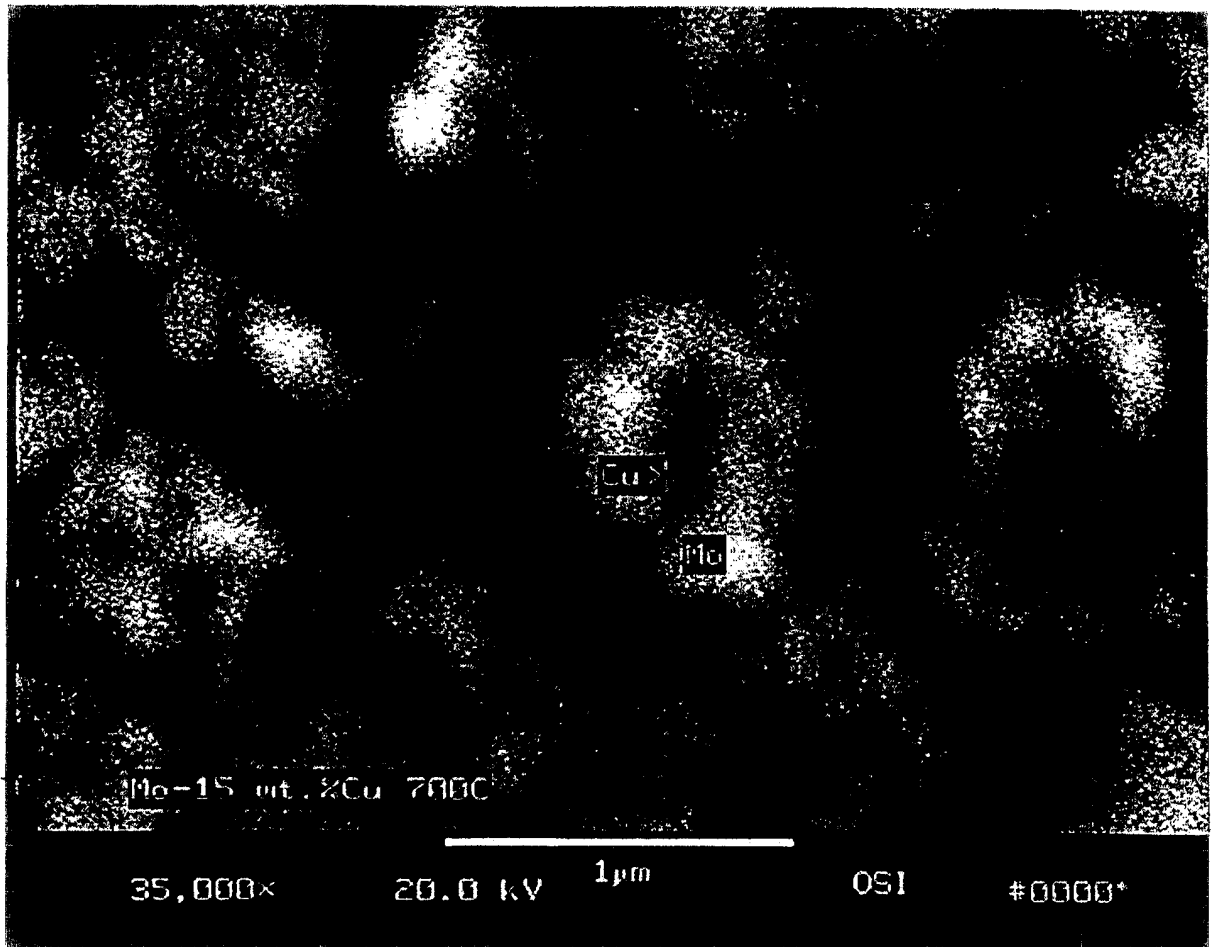


图3

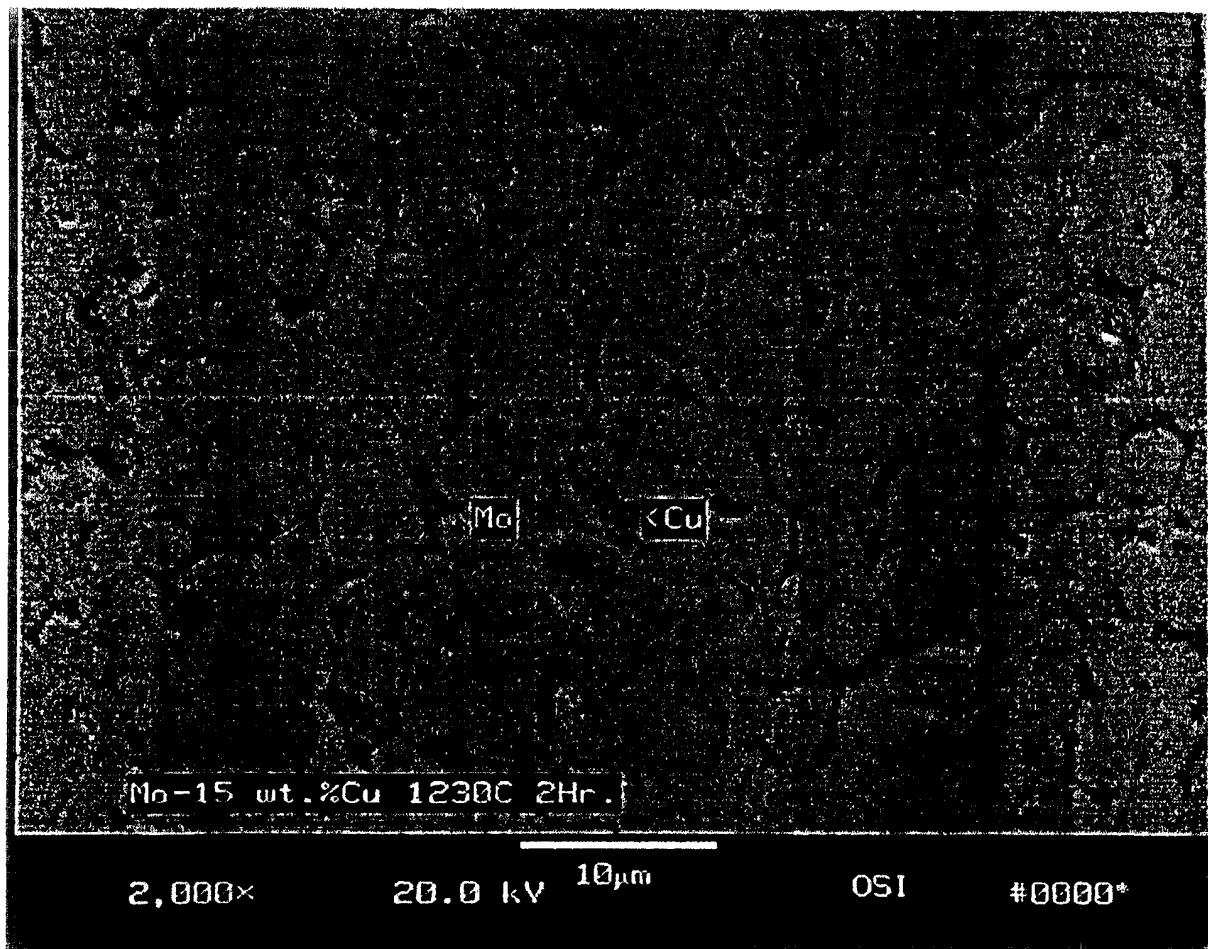


图4

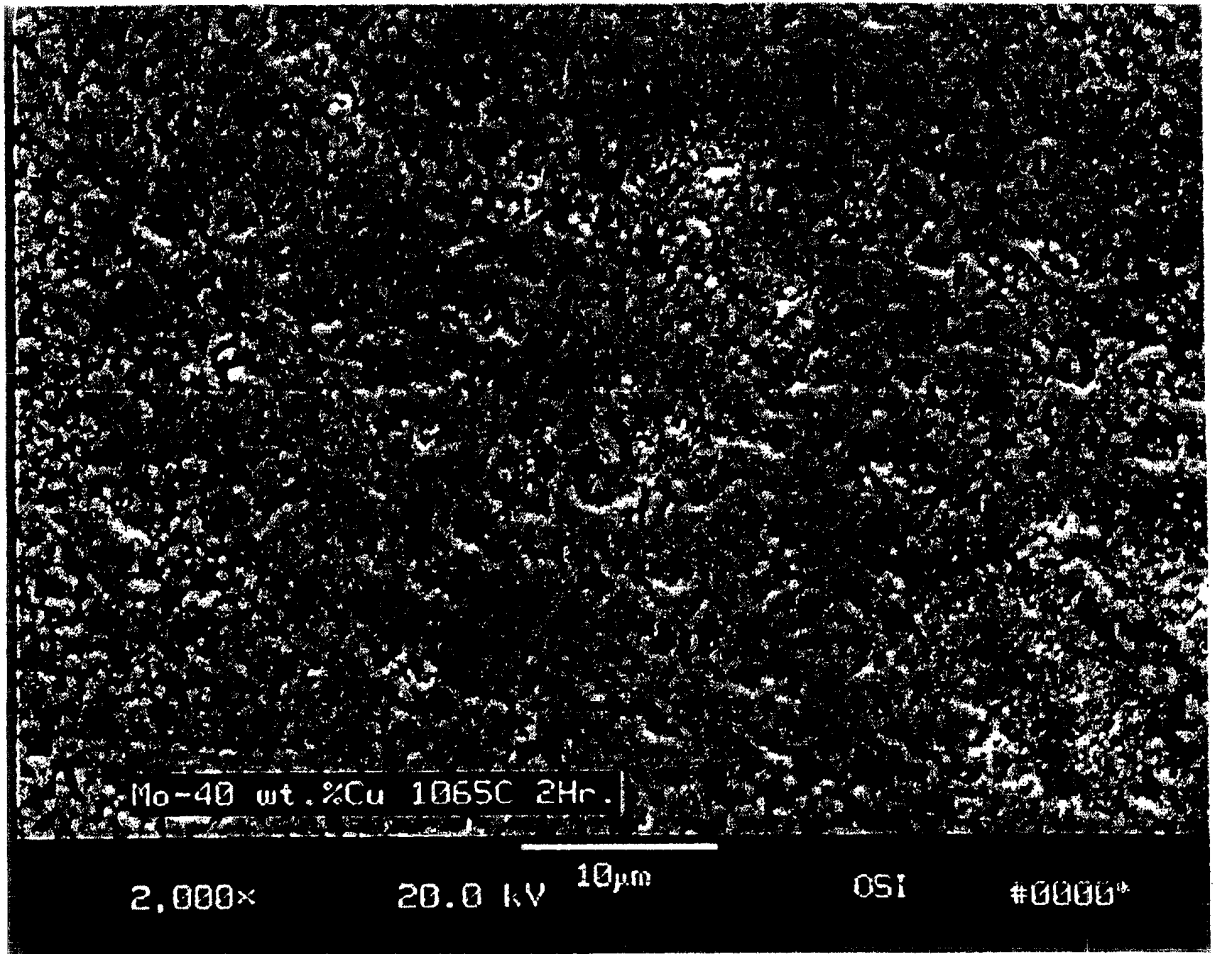


图5