

Cu@Ag 包覆粉体的 SPS 烧结及其致密机理研究

罗国强, 吕时俊, 李远, 胡家念, 张建, 孙一, 沈强

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 采用化学镀法制备 Cu@Ag 包覆粉体, 并利用放电等离子烧结技术 (SPS) 对其进行烧结, 利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜研究包覆粉体、烧结样品的微观结构, 对烧结样品的物相、致密度及其致密化机理进行表征与分析。结果表明, 化学镀法制备的 Cu@Ag 粉体表面存在高纯的包覆层。在较低的烧结温度下可以得到致密度高的 Cu-Ag 烧结块体, 温度升高, Cu-Ag 烧结块体的致密度逐渐升高, 550 °C 时, 致密度达到极大值 96.76%。分析认为, 得益于 Cu@Ag 粉体的包覆结构, 在低温下, 铜颗粒表面的纳米银的颈缩促进了烧结; 在高温下, Cu、Ag 间的固溶进一步促进了烧结。

关键词: Cu@Ag; 化学镀; 放电等离子烧结; 致密度

中图分类号: TF124

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0286-05

金属铜与银都具有高导热性、高导电性、延展性好的优点, 近年来被广泛应用于电子、轻工、国防工业等领域^[1,2]。粉末冶金法是制备这类材料的常用方法, 它可以实现多种元素的复合, 减少不均匀的铸造组织^[3,4]。

本粉体是粉末冶金的关键问题之一。Cu 粉在空气中长时间保存, 其表面会发生氧化^[5]。采用化学镀在 Cu 表面包覆 Ag 可以将 Cu 与氧隔离, Ag 的抗氧化能力强, 包裹在 Cu 表面可以大幅提高 Cu 的抗氧化性^[6]。研究者们制备了 Cu@Ag 包覆粉体, 并用于电子封装材料的烧结之中, 接头的抗剪切强度得到了提升^[7,8]。然而, 薄膜的无压烧结难以致密^[9], Cu@Ag 粉末冶金块体的相关报道也较少, 如何得到高致密度的 Cu@Ag 烧结块体成为难题。

为解决烧结的难题, 先进的成形与烧结技术开始应用于粉末冶金中, 如选择性激光烧结^[10,11]、微波烧结^[12]、热压烧结^[13,14]、放电等离子烧结^[15-17]等。这些烧结方法可通过施加压力、快速升温等手段使得材料更易致密化。在众多烧结技术中, SPS 以其升温速率快, 烧结时间短, 烧结温度低等特点而受到研究者的广泛关注^[18,19]。

因此, 本研究采用化学镀的方法制备 Cu@Ag 包覆粉体, 利用放电等离子烧结制备 Cu-Ag 块体材料, 并表征 Cu-Ag 块体材料的物相和微观结构的演变, 详细分析 Cu@Ag 包覆粉体的 SPS 烧结致密化机制。

1 实验

实验使用的球形铜粉的粒径为 1 μm。首先对铜粉进行预处理, 取 10 g 铜粉、600 mL 去离子水配制成铜粉的悬浮液, 取 100 mL 的浓盐酸 (浓度为 12 mol/L) 加入到悬浮液中机械搅拌 30 min, 静置清洗。经过充分洗涤, 取 20 g 二水合氯化亚锡溶解于 60 mL 的浓盐酸中, 并加入到悬浮液中机械搅拌 30 min, 静置洗涤。取 4 g 硝酸银溶解在 50 mL 的去离子水中 (浓度为 0.47 mol/L), 然后向溶液滴加过量氨水, 观察溶液由澄清变黄再澄清, 银氨溶液配制完成; 取 4 g 葡萄糖溶解在 100 mL 去离子水中配制成溶液 2 (浓度为 0.22 mol/L); 取 0.05 g PVP (相对分子质量为 58 000) 溶解在去离子水中配制成溶液 3。将溶液 2、溶液 3、银氨溶液分别加入到悬浮液中机械搅拌 30 min, 观察溶液颜色逐渐变黑。搅拌完成后, 反复用去离子水冲洗溶液保证离子被除去, 将洗净的悬浮液置于真空干燥箱中, 50 °C 干燥 8 h 后得到包覆粉体, 粉体中银的含量为 10%。

取 1.5 g 的包覆粉体置于尺寸为 Φ15 mm 石墨模具中, 进行放电等离子烧结。烧结温度为 200, 400 到 550 °C (间隔为 50 °C), 烧结压力为 1 t, 保温时间为 5 min。具体流程如图 1 所示。

采用阿基米德排水法测量 Cu-Ag 烧结样品的密

收稿日期: 2020-05-19

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (51932006); 国家自然科学基金创新群体项目 (51521001); 联合基金项目 (6141A02022255); 湖北省技术创新专项重大项目 (2019AFA176); “111”计划

作者简介: 罗国强, 男, 1980 年生, 博士, 教授, 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070, 电话: 027-87168606, E-mail: luogq@whut.edu.cn

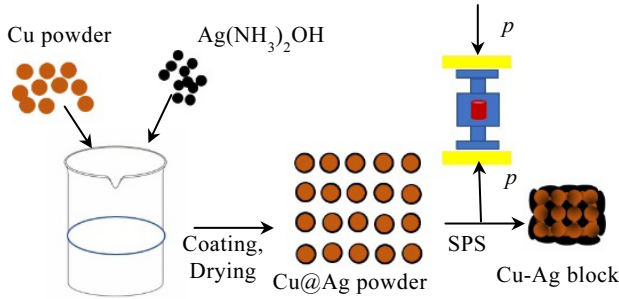


图 1 Cu@Ag 包覆粉及其 SPS 烧结流程
Fig.1 SPS process of Cu@Ag coated powder

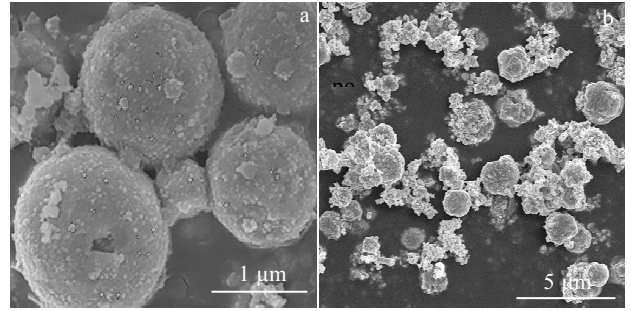


图 2 Cu@Ag 粉体的 SEM 照片
Fig.2 SEM high (a) and low (b) magnification morphologies of Cu@Ag powder

度。采用扫描电子显微镜 (Hitachi S3400N 型) 观察 Cu@Ag 粉体的包覆结构。采用场发射扫描电子显微镜 (Quanta+FEG250 型) 与场发射高分辨率透射电子显微镜 (JEM-2100F) 观察 Cu-Ag 烧结样品的微观形貌。采用 X 射线衍射仪 (Empyrean) 分析 Cu@Ag 包覆粉体与 Cu-Ag 烧结样品的物相。

2 结果与分析

2.1 Cu@Ag 包覆粉体的微观结构与物相分析

图 2 是化学镀制备的 Cu@Ag 包覆粉体的微观结构。从图中可以看出, 经过化学镀后的铜粉表面附着许多小颗粒, 如图中黑色虚线部分, 这些银颗粒包裹铜核, 形成了包覆层, 银颗粒间无明显团聚。图 3 是 Cu@Ag 包覆粉体的 XRD 图谱。图中仅有 Cu, Ag 的相关峰位出现, 无其余杂峰出现, 表明 Cu@Ag 粉体的纯度很高。

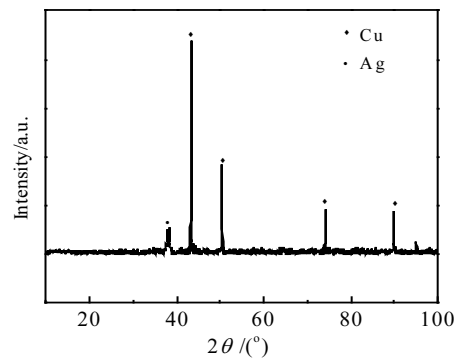


图 3 Cu@Ag 包覆粉体的 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of Cu@Ag coated powder

2.2 Cu-Ag 烧结块体的致密度分析

图 4 是不同温度下 Cu-Ag 烧结样品的致密度曲线。从图中可以看出, 烧结温度升高, 样品的致密度逐渐升高并在 550 °C 下达到极大值 96.76%。进一步观察曲线, 500 °C 时, 样品的致密度提升明显。由此可见, 500 °C 以下时, 烧结处于初期, 颗粒主要在压力作用下发生重排与键合, 致密度低。500 °C 以上时, 烧结度过初期, 颗粒相互粘接而变形, 致密度高。

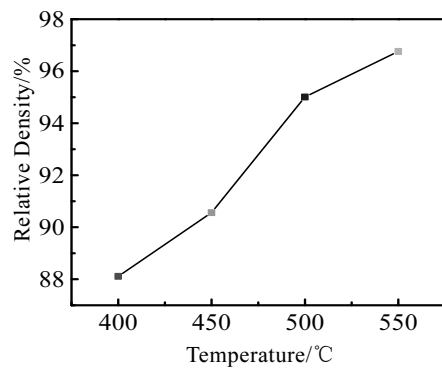


图 4 不同温度下 Cu-Ag 烧结样品的致密度
Fig.4 Relative density of Cu-Ag sintered sample at different temperatures

2.3 Cu-Ag 烧结块体的物相分析

图 5 是不同温度下 Cu-Ag 烧结块体的 XRD 及局部区域放大的图谱。从图中可以看出, 各温度下烧结材料 XRD 图谱中仅出现铜、银的峰位, 无氧化亚铜、氧化银的峰位出现。对图 5a 处 40°~55°的区域放大得到图 5b, 从图中可以看出, 相对于原始的 Cu@Ag 粉体, 铜、银的峰位均发生一定程度的偏移。根据布拉格方程:

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{1}$$

其中, d 为晶面间距, θ 为入射线, 反射线与反射晶面之间的夹角, λ 为波长, n 为反射级数。当峰位向低角度偏移时, 晶面间距变大, 说明晶格中掺杂进了比主体原子半径大的原子; 当峰位向高角度偏移时, 晶面

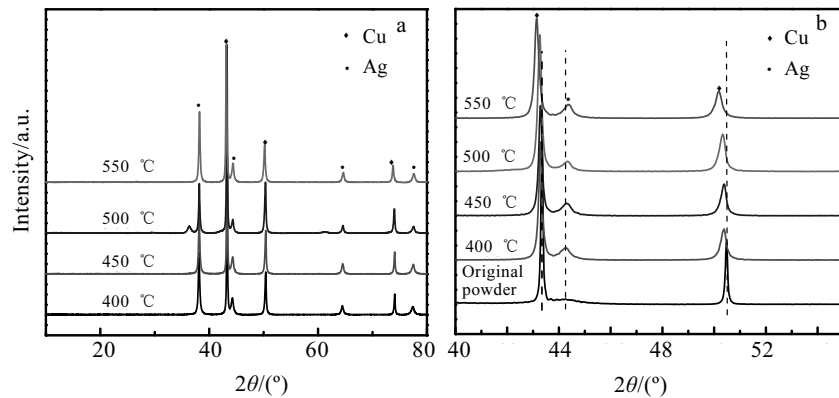


图 5 不同温度 Cu-Ag 烧结样品的 XRD 全谱和局部区域放大

Fig.5 XRD patterns of Cu-Ag sintered samples at different temperatures: (a) full pattern and (b) partial magnification

间距变小，说明晶格中掺杂进了比主体原子半径小的原子。观察图中峰位，铜的峰位向低角度发生偏移，说明原子半径大的银掺杂进了原子半径小的铜的晶格之中，二者产生了固溶。银的峰位向高角度发生偏移，说明原子半径小的铜掺杂进了原子半径大的银的晶格之中。且进一步观察发现，温度升高，偏移加剧，表明温度升高促进了二者的固溶。

2.4 Cu-Ag 烧结样品的微观结构

图 6 是不同烧结温度下烧结的 Cu-Ag 块体的微观结构，图中红色虚线为孔洞，蓝色虚线为铜颗粒，黄色虚线为界面区域。从图中可以看出，随着烧结温度的上升，样品内的孔洞逐渐减少。当烧结温度在 500 °C 以下时，样品的孔洞很多，致密性较差，观察红色虚线，孔洞的形状是细长连通的，表明烧结仅进行到初期或中期阶段。当温度升至 500 °C 时，样品的孔洞相对减少，铜银界面清晰，从界面处能谱（图 7）发现深色区域为铜，灰色区域为银，观察图中蓝色虚线发现，铜颗粒仍然保持着球形的状态，未发生明显的变形。表明该温度下，致密度的提高主要依靠银的烧结，铜颗粒仍然处于烧结初期。观察红色与黄色虚线发现，样品的气孔由之前的连通变为封闭，相互孤立，银颗粒已经进入烧结末期，要想进一步提升样品的致密度需依靠铜颗粒的烧结。当温度上升到 550 °C 时，样品内仅残留封闭的孔洞，界面增多，致密性好。观察图中蓝色虚线发现，铜颗粒的变形较大，相互间扩散明显，结合图 5 中的固溶现象，在该温度下，Cu, Ag 间存在明显固溶，银渗入铜中，使铜发生晶格畸变而得到活化，降低了 Cu 的烧结温度，使 Cu 的烧结速度增大，整体材料的致密性提升。

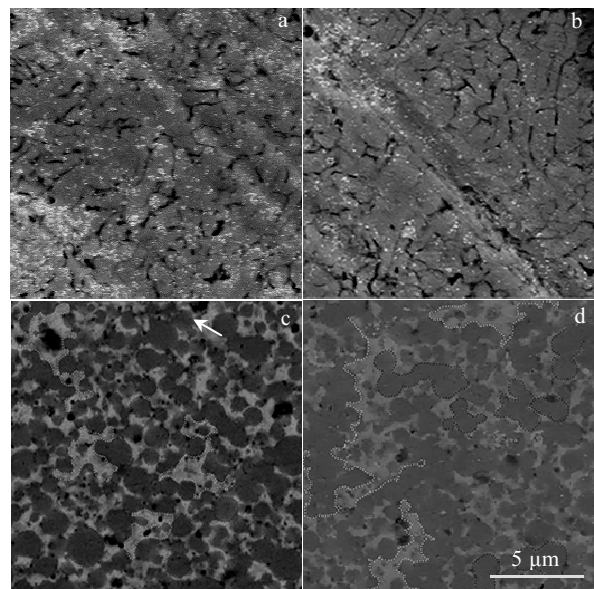


图 6 不同温度的 Cu-Ag 烧结块体 SEM 照片

Fig.6 SEM images of Cu-Ag sintered samples at different temperatures: (a) 400 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C, and (d) 550 °C

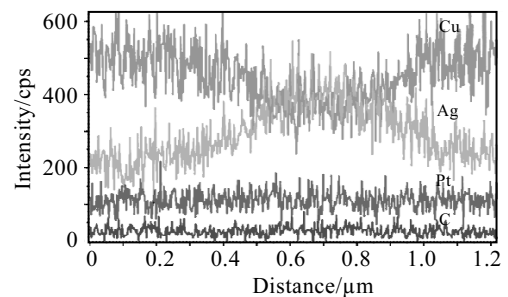


图 7 图 6c 中 500 °C Cu-Ag 烧结样品箭头处的 EDS 线扫描
Fig.7 EDS line scanning of Cu-Ag sintered sample at 500 °C (arrow in Fig.6c)

图 8 是 550 °C 下铜块体的 TEM 照片。其中，红色虚线为孔洞，蓝色虚线为铜颗粒，黄色虚线为界面。从图中可以看出，铜颗粒相互粘接，产生变形，未粘接的部分形成了孔洞。图 8b 是一个界面区域，铜银界面清晰。进而选取了该界面区域进行 HRTEM 高分辨的分析。结果如图 9 所示，图 9b、9c、9d 分别为图 9a 各位置的高分辨图。分别测量各图中的晶面间距，与 XRD 中 PDF 卡片相对照发现，图 9b 和 9d 中，对比铜的(111)晶面(0.239 nm)，晶面间距变大。图 9c 中，对比于银的(200)晶面(0.245 nm)，晶面间距变小。当 Ag 固溶进原子半径较小的 Cu 中时，晶面间距变大；而当 Cu 固溶进原子半径较大的银时，晶面间距变小。因此，在 550 °C 下，界面处存在着 Cu、Ag 固溶。

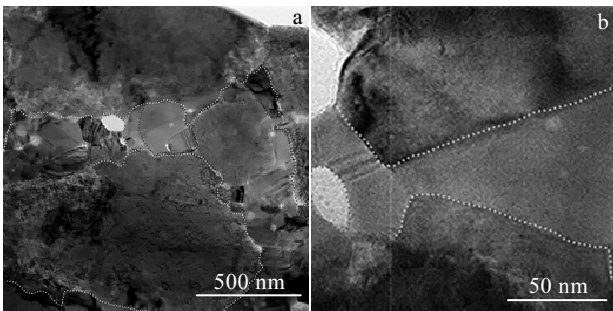


图 8 550 °C 样品的 TEM 照片

Fig.8 TEM images of sintered sample at 550 °C: (a) red dotted line for hole and blue dashed line for copper particle; (b) interface area

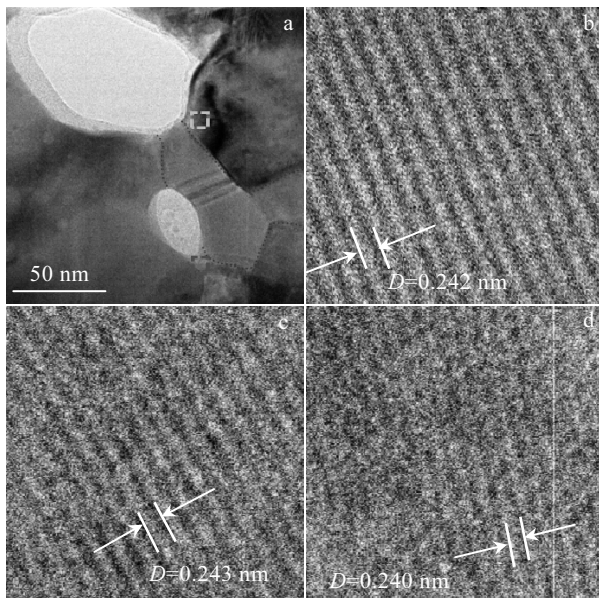


图 9 550 °C 样品的界面处 HRTEM 分析

Fig.9 SEM image of interface area for sintered sample at 550 °C(a); HRTEM images of yellow rectangle (b), green rectangle (c), and red rectangle (d)

同时，有文献指出，在低温下，纳米银出现聚集^[20]。Eun Byeol Choi 等的研究表明，在 220 °C 下，加热 Cu@Ag 包覆粉体 10 min 后，壳层表面的银出现结节并聚集^[21]。因此，为了探究 Cu@Ag 包覆粉体在低温下的烧结行为，我们制备了 200 °C 下的 Cu-Ag 烧结样品。在制备过程中，由于烧结温度低，样品的强度小，可以直接碾碎成粉体，采用 TEM 研究粉体的微观结构。图 10 是该烧结后粉体的微观形貌。从图中发现，在 200 °C 下，纳米银出现聚集，并附着在铜颗粒的表面。彼此接触的银聚集体形成凸起或颈状结构，而未接触的银则仍然依附在铜的表面。结合整个烧结过程，纳米银的聚集加速了银的烧结，对整体的烧结产生了有利的影响。

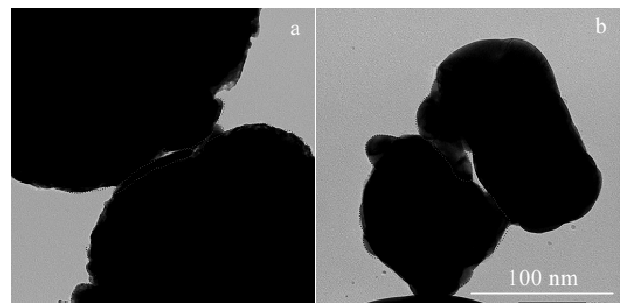


图 10 200 °C 样品的 TEM 分析

Fig.10 TEM images of the sintered sample at 200 °C: (a) coated structure and (b) neck structure

图 11 对烧结样品的致密化过程作了总结。在低温下(200 °C)，纳米银发生聚集，部分纳米银接触烧结。随着温度上升(500 °C)，在铜颗粒表面聚集的纳米银发生颗粒重排，颈缩，样品内气孔大量减少，致密度提高。温度进一步升高(550 °C)，铜银间固溶明显，在固溶的促进下，铜颗粒产生大量形变，粘接，使得样品内气孔进一步减少，致密度达到最高水平。

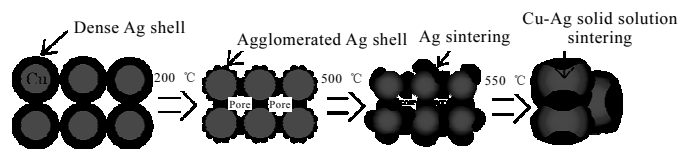


图 11 致密的烧结体的结构示意图

Fig.11 Schematic diagram of dense sintered block

3 结论

1)采用化学镀法成功制备了具有高纯包覆结构的 Cu@Ag 包覆粉体。

2) Cu-Ag 块体的致密度随着温度升高逐渐增高, 并在 550 °C 下达到极大值 96.76%。

3) 总结了 Cu@Ag 粉体的 SPS 致密化机制: 低温下, 纳米银出现聚集, 产生颈缩; 温度升高, 银大量烧结, 填充材料孔洞; 继续升高温度, 铜银间固溶明显, 促进了铜颗粒的烧结, 进一步填充孔洞, 致密度达到极大。

参考文献 References

- [1] Raju K S, Sarma V S, Kauffmann A *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(1): 228
- [2] Sabirov I, Pippin R. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(12): 1293
- [3] Chen F Y, Ying J M, Wang Y F *et al. Carbon*[J], 2016, 96: 836
- [4] Elmer J W, Specht E D. *Scripta Materialia*[J], 2010, 63(12): 1224
- [5] Jung D S, Lee H M, Kang Y C *et al. J Colloid Interface Sci*[J], 2011, 364(2): 574
- [6] Tsai C H, Chen S Y, Song J M *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 74: 123
- [7] Ji H, Zhou J, Liang M *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2017, 41: 375
- [8] Zhang D Y, Zou G S, Liu Lei *et al. Materials Transactions*[J], 2015, 56(8): 1252
- [9] Lee C, Kim N R, Koo J *et al. Nanotechnology*[J], 2015, 26(45): 455 601
- [10] Simchi A, Petzoldt F, Pohl H. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 141(3): 319
- [11] Gu Dongdong(顾冬冬), Shen Yifu(沈以赴). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(S2): 276
- [12] Demirskyi D, Agrawal D, Ragulya A. *Scripta Materialia*[J], 2010, 62(8): 552
- [13] Li Y, Zhang J, Luo G Q *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 71: 255
- [14] Wang Xin(王欣), Hu Lianxi(胡连喜), Wang Heng(王珩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 154
- [15] Chen W, Anselmi-Tamburini U, Garay J E *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2005, 394(1-2): 132
- [16] Chawake N, Pinto L D, Srivastav A K *et al. Scripta Materialia*[J], 2014, 93: 52
- [17] Fu Y Q, Shearwood C, Xu B *et al. Nanotechnology*[J], 2010, 21(11): 115 707
- [18] Jeong Y K, Bang S R, Oh S T. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2016, 16(2): 1993
- [19] Ke S X, Feng K Q, Zhou H L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 775: 784
- [20] Grouchko M, Roitman P, Zhu X *et al. Nature Communications* [J], 2014, 5: 3213
- [21] Choi Eun Byeol, Lee Jong-Hyun. *Applied Surface Science*[J], 2019, 480: 839

SPS Sintering of Cu@Ag Coated Powder and Its Dense Mechanism

Luo Guoqiang, Lv Shijun, Li Yuan, Hu Jianian, Zhang Jian, Sun Yi, Shen Qiang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Cu@Ag coated powder was prepared by electroless plating and sintered by spark plasma sintering (SPS) technology. The scanning electron microscope and transmission electron microscope were used to study the microstructure of the coated powder and sintered samples. The phases and densities of the samples were characterized. The results show that there is obvious coating on the surface of Cu@Ag powder prepared by electroless plating. A high-density Cu-Ag sintered block can be obtained using SPS. At 550 °C, the density reaches a maximum of 96.76%. At low temperatures, the necking of nano-silver promotes the sintering; at high temperatures, solid solution between Cu and Ag promotes sintering.

Key words: Cu@Ag powder; electroless plating; spark plasma sintering; relative density

Corresponding author: Sun Yi, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, Tel: 0086-27-87168606, E-mail: sunyiwhut@163.com