文章编号: 1004-0609(2007)03-0422-06

## 凝胶-共还原法制备超细 Mo-Cu 粉末及其烧结性能

程继贵,弓艳飞,宋 鹏,李 洁

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要:以(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 CuO 为前驱体,采用有机物辅助的凝胶工艺制得干凝胶。干凝胶经煅烧、还原 后,获得 Cu 含量为 20%(质量分数)的 Mo-Cu 复合粉末。该 Mo-Cu 粉末模压成形后,在 H<sub>2</sub> 中于 1 050~1 150 ℃烧结,制得 Mo-Cu 复合材料。通过 X 射线衍射, 透射电镜等对干凝胶煅烧后产物及其还原后粉体的相组成、形貌 和粒度等进行了表征;通过扫描电镜观测了不同温度烧结所得 Mo-Cu 复合材料烧结体的显微结构,并对其密度、电导率和强度等物理力学性能进行了测定。结果表明:通过凝胶-共还原法可以制备分散均匀、平均粒度为 200 nm 的 Mo-Cu 超细粉末;该 Mo-Cu 粉末烧结活性高,其成形压坯在 1 150 ℃下于 H<sub>2</sub> 气氛中烧结 90 min 后相对密度可达 99.65%,且烧结体的晶粒细小均匀,具有良好的物理力学性能。

关键词: Mo-Cu 复合粉末; 超细颗粒; 凝胶-共还原法; 烧结行为

中图分类号: TG 146.412 文献标识码: A

### Characterization and sintering behavior of ultra-fine Mo-Cu powder prepared by gelatinization-coreduction method

CHENG Ji-gui, GONG Yan-fei, SONG Peng, LI Jie

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Mo-Cu composite powders were prepared by gelatinization-coreduction method, in which gels were obtained from precursors of  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ · $4H_2O$  and CuO powders. The gel was then calcined and H<sub>2</sub>-reduced to convert into Mo-Cu powders. The phase constitute and morphology of the calcined gel, as well as the Mo-Cu composite powders were characterized by X-ray diffractometry and transmission electron microscopy. Mo-Cu powders were die-pressed and sintered in H<sub>2</sub> atmosphere in temperature range of 1 050–1 150 °C. The physical and mechanical properties of sintered Mo-Cu materials were tested, and the microstructure was observed by scanning electron microscopy. The results show that Mo-Cu composite powders with mean particle size of about 200 nm were obtained by gelatinization-reduction method. The powder exhibits good dispersion of Mo and Cu ingredients and high sinterability. A relative density of 99.65% is achieved for Mo-Cu composites sintered at 1 150 °C for 90 min in H<sub>2</sub> atmosphere. Furthermore, the prepared Mo-Cu materials show good physical and mechanical properties.

Key words: Mo -Cu composite powder; ultra-fine particles; gelatinization-coreduction method; sinterability

Mo-Cu复合材料是由互不相溶的金属Mo和Cu组成的假合金,它综合了Mo和Cu各自的性能特点,具有导电导热率高、热膨胀系数低和耐热性好等优点,可用作大规模集成电路和大功率微波器件中的基片、嵌块、连接件及散热元件等<sup>[1-2]</sup>。Mo-Cu材料的密度较

W-Cu材料低,变形加工较W-Cu合金容易,这些特性 使其在对材料质量要求较高的航空航天、便携式仪器 设备中也有良好的应用前景<sup>[3-4]</sup>。

Mo-Cu复合材料一般采用粉末冶金液相烧结或熔 渗方法制造。但是,由于 Mo 与 Cu 互不相溶,且两者

基金项目: 合肥工业大学中青年科技创新群体基金资助项目(103-037016)

收稿日期: 2006-08-24; 修订日期: 2006-12-20

通讯作者: 程继贵,教授,博士; 电话: 0551-2901362, 0551-2901793; E-mail: jgcheng63@sina.com

熔点相差较大,传统制作工艺难以获得完全致密的 Mo-Cu 材料,而且所制得材料常存在微观组织不均匀 等问题,因而不能充分发挥该材料的潜力<sup>[5]</sup>。近年来, 国内外都对 Mo-Cu 材料的制作工艺进行了大量探索 研究,以获得高密度高性能的 Mo-Cu 复合材料<sup>[6-9]</sup>。 研究表明,通过在 Mo-Cu 材料烧结过程中加入微量活 化元素,如 Ni、Co、Fe等,能明显改善 Mo-Cu 系的 烧结过程,提高烧结体的密度和性能<sup>[10]</sup>。但是,活化 元素的加入对 Mo-Cu 材料的导电、导热性能有不利影 响<sup>[7]</sup>。由于粉末的烧结活性可以通过机械活化工艺来 提高,因此近些年来对机械合金化制备 Mo-Cu 复合材 料也进行了研究,并取得一些研究成果<sup>[5,8]</sup>。但是在机 械合金化时,长时间的高能球磨不仅能耗高,而且还常 将杂质引入 Mo-Cu 材料中,从而降低材料的物理性能。

在制备超细高纯度粉体材料中,化学合成方法,如金属氧化物共还原法、化学蒸发凝聚法、机械-热化学法等,具有突出的优点<sup>[11]</sup>。近年来,一种通过有机物辅助的凝胶工艺在制备纳米复合氧化物粉体方面受到了人们的重视<sup>[12]</sup>。凝胶法通过对前驱体原料的湿磨 混合,并借助有机物单体及交联剂的作用,可以在较低温度下制备出高均匀性的复合粉末。虽然凝胶法已 在制备多种陶瓷粉体方面取得了成功,但迄今为止,尚未有采用此种方法来制备金属及合金粉末的研究报 道。本文作者以钼酸氨(NH4)6Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 和氧化铜 CuO 为原料,首先采用凝胶工艺制得干凝胶,再经煅 烧、H<sub>2</sub>还原,得到 Cu 含量为 20%的超细且组分弥散 分布的 Mo-Cu 复合粉末,并对其烧结性能等进行研 究,以探索制备高性能 Mo-Cu 复合材料的新途径。

#### 1 实验

#### 1.1 Mo-Cu 复合粉末的制备和表征

按 Mo 与 Cu 的质量比 8:2 将钼酸氨(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>-O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 试剂(分析纯)和氧化铜 CuO 粉末(化学纯,平均粒度 6 µm)加入由丙烯酰胺单体(AM)和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺交联剂(MBAM)组成的混合水溶液中,经过 24 h 球磨混合后,向所得悬浮液中加入过硫酸铵引发剂和四甲基乙二胺催化剂(化学纯),并加热至约70℃使有机单体交联固化,形成湿凝胶。该湿凝胶加热至 110~120℃干燥脱水后得到干凝胶,随后在 500~700 ℃温度下煅烧,煅烧产物在 H<sub>2</sub> 气氛中于 600~800℃时还原 2 h,最终得到 Cu 含量为 20%的 Mo-Cu 复合粉末。图 1 所示为凝胶-共还原法制备 Mo-Cu 复合粉末的工艺流程图。





采用CRY-2P型差热分析仪和WRT-3P型热重 分析仪 (上海天平仪器厂)对干凝胶进行了差热-热 重分析,以确定其煅烧温度。在 D/Max-yB 型 X 射 线衍射仪(日本理学)上测定了干凝胶煅烧产物及 其 H<sub>2</sub>还原后粉体的相组成;在H-800型透射电子 显微镜(日本日立公司)上对粉末的形貌、粒度进 行了观测。

#### 1.2 Mo-Cu 烧结体的制备和性能测定

采用 700 ℃下 H<sub>2</sub>还原所制得的 Mo-Cu 复合粉末, 在钢模中以 400 MPa 的压力压制成形后,分别在 1 050~1 150 ℃温度下于 H<sub>2</sub>气氛进行烧结,得到 Mo-Cu 复合材料烧结体。烧结保温时间均为 90 min。

采用阿基米德原理(H<sub>2</sub>O 介质)测算了烧结体的密度和相对密度。Mo-20%Cu 的理论密度按性能一成分加和定律计算为 9.92 g/cm<sup>3</sup>。用 XT30 ESEM-TMP 环境扫描电镜(荷兰飞利浦公司)对烧结体的微观结构进行了观测。此外,按 Mo-Cu 材料有关性能测试标准对所制备的 Mo-Cu 复合材料的硬度、抗弯强度和导电性等进行了测定。

#### 2 结果及分析

#### 2.1 干凝胶的 DTA-TG 分析

图2所示为以钼酸氨和氧化铜为原料,通过凝胶 工艺制得的湿凝胶经110℃干燥后,干凝胶的差热 -热重(DTA-TG)曲线(空气介质,所得升温速度 10℃/min)。热重(TG)曲线显示,干凝胶加热过程 中,在200℃前、200~300℃和300~600℃间,出 现了3次较为明显的质量损失。其中,200℃前的质 量损失(约4.5%)主要来自于干凝胶中的自由水分 的排除;200~300℃间的质量损失(约12.0%),主 要源于有机单体、引发剂、催化剂的部分分解(三 者的分解温度分别约为185 ℃、125 ℃和 125 ℃),以及钼酸铵中结晶水和部分氨根离子的分 解<sup>[13]</sup>;而在300~600 ℃间的质量损失(约38.7%),主 要来自于其中有机单体、引发剂、催化剂的进一 步分解,以及钼酸铵中氨根离子的全部脱除。当温 度高于 600℃时,样品质量不再发生明显损失。



Fig.2 DTA-TG curves of dried gel

由图2 所示的差热(DTA)曲线可知, 300 ℃ 前热效应并不明显,这是由于结晶水脱除的吸热效应 与有机单体和交联剂部分分解的放热效应相抵消所 致。曲线上在350~600 ℃间出现明显的放热峰,主 要是有机单体和交联剂的分解、Mo的氧化物的转变, 以及CuO与MoO<sub>3</sub>反应生成CuMoO<sub>4</sub>(CuO+MoO<sub>3</sub>= CuMoO<sub>4</sub>+ *Q*)放热所致。

#### 2.2 干凝胶的煅烧产物分析

图 3 所示是在 500、600 ℃下煅烧干凝胶所 得粉体的 XRD 谱。可以看出: 500 ℃下煅烧产物 粉体中除有 MoO<sub>3</sub>、CuO 和 CuMoO<sub>4</sub> 外,还含有少量 的 MoO<sub>2.75</sub>、 MoO<sub>2.89</sub>等多种 Mo 氧化物的中间体(见 图 3(a)),这与文献[13]报道的钼酸铵的分解过程 相符合。而 600 ℃下煅烧干产物中仅有氧化物 MoO<sub>3</sub>、CuO 及其复合物(CuMoO<sub>4</sub>,见图 3(b))。因 此,随干凝胶煅烧温度的升高,发生了其它 Mo 氧化 物相向 MoO<sub>3</sub>相的转变。比较图 3(a) 和图 3(b)还可 以看出: 600 ℃下煅烧产物中后的 MoO<sub>3</sub>、CuO 特征 峰强度明显增大且尖锐,表明煅烧产物晶化程度 增高,晶粒有长大的趋势。

图 4(a)和图 4(b)所示分别是在 600、700 ℃下 煅烧干凝胶所得粉体的透射电镜(TEM)照片。可



图 3 不同温度下煅烧干凝胶所得粉体 XRD 谱 Fig.3 XRD patterns of dried gels calcined at different temperatures

以看出,600 ℃煅烧干凝胶所得粉体的粒度在 100~200 nm 间,且粒度分布较较均匀。当煅烧温度 的升高至700 ℃时,产物粉体发生了明显的团聚和长 大。

#### 2.3 H<sub>2</sub>还原产物分析

图 5 所示为 600 ℃下煅烧干凝胶产物经 H<sub>2</sub>还原 后所得粉体的 XRD 谱。从图 5 可以看出: 600 ℃还 原所得产物的 XRD 谱上除了含 Mo、Cu 的特征峰外, 还有 Mo 氧化物的特征峰;而 700 和 800 ℃还原产物 的 XRD 图上都仅含 Mo 和 Cu 的特征峰,说明在高于 700 ℃时 MoO<sub>3</sub>、CuO 和 CuMoO<sub>4</sub> 全部被还原成 Mo-Cu 复合粉末。从图 5 还可以看出:随着还原温度 的升高,XRD 谱上 Mo 和 Cu 衍射峰的强度增加,说 明随还原温度升高,Mo 和 Cu 晶粒长大。

图 6 所示为 600 ℃下煅烧干凝胶产物分别在 700 和 800 ℃下于 H<sub>2</sub> 中还原 2 h 后所得 Mo-Cu 复合粉末 的透射电镜(TEM)照片。从图中可以看出,随着还原



图 4 不同温度下煅烧干凝胶所得粉体的 TEM 照片 Fig.4 TEM images of powders by calcining dried gels at different temperatures: (a) 600 ℃; (b) 700 ℃



图 5 煅烧干凝胶产物在不同温度下经 H<sub>2</sub> 还原所得粉体的 XRD 谱

**Fig.5** XRD patterns of powders by reducing calcined gels in H<sub>2</sub> atmosphere at different temperatures



**图 6** 不同还原温度下所得 Mo-Cu 粉末的 TEM 照片 **Fig.6** TEM images of Mo-Cu powders obtained at different reduction temperatures: (a) 700 ℃; (b) 800 ℃

温度的升高, Mo-Cu 复合粉末的颗粒发生长大,且颗 粒不均匀性增加。还原温度为 700 ℃时,所得 Mo-Cu 粉末颗粒形状较规则,粒度分布均匀,平均粒径约为 200 nm;还原温度为 800 ℃时, Mo-Cu 粉末粒度分布 不均匀,并明显长大和团聚。这与 X 射线衍射分析结 果(图 5)相一致。

# 2.4 Mo-Cu 复合粉末的烧结行为及烧结体的微观组 织

表1所列是600℃下煅烧干凝胶产物700℃下经 H<sub>2</sub>还原2h后,所得Mo-Cu粉末压坯在H<sub>2</sub>气氛中于 不同温度烧结90min所得Mo-Cu复合材料的密度和 相对密度测定结果。由表1可见,Mo-Cu压坯在低于 Cu熔点(1083℃)的温度下烧结(1050℃),烧结体致 密度较低。这是因为,对互不相溶的Mo-Cu系来说, 在此温度下烧结致密化仅通过固相扩散进行,烧结体 密度难以提高。而当烧结温度超过Cu的熔点时 (>1100℃),Mo-Cu烧结体密度明显提高,且随着烧 结温度的升高,烧结致密化程度增高。这主要是因为 当液相形成后,烧结致密化可以借助 Cu 液相作用下 的颗粒重排来实现。

#### 表1 不同温度烧结 Mo-Cu 复合材料的密度

**Table 1**Sintered density and relative density of Mo-Cucomposites sintered at different temperatures

Sintering temperature/°C	Sintered density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Relative density/ %
1 050	9.00	90.70
1 100	9.68	97.57
1 150	9.89	99.65

表1还显示,通过本实验所采用的凝胶-共还原方 法所制备 Mo-Cu 复合粉末,通过模压成形并在 1 100 ℃较低的温度下液相烧结,烧结体致密度就达 97.57%。在1 150 ℃下烧结,烧结体更是几乎达到全 致密(相对密度达 99.65%),超过了通过活化烧结及采 用机械合金化 Mo-Cu 粉末所制备的 Mo-Cu 复合材 料<sup>[9,11]</sup>。这是因为本工艺所制备的超细 Mo-Cu 复合材 末具有纳米级粒度、比表面积大,表面能较高、因而 烧结活性大,有利于在 Cu 液相存在时 Mo 颗粒在毛 细管力作用通过自身扩散而趋向更紧密的重排。此外, Mo、Cu 两相的高度弥散分布也降低了烧结过程中 Mo 颗粒重排的扩散距离,降低致密化过程中颗粒重排的 阻力。

图 7 所示是 600 ℃下煅烧产物经 700 ℃下 H<sub>2</sub>还 原 2 h 后,所得 Mo-Cu 粉末压坯在 H<sub>2</sub> 气氛中于 1 150 ℃烧结 90 min 所得到的 Mo-Cu 复合材料显微结 构的扫描电镜(SEM)照片。从图中可以看出:烧结体



图 7 1150 ℃下烧结 Mo-Cu 烧结体的断面 SEM 照片 Fig.7 SEM image of cross section of Mo-Cu composites sintered at 1150 ℃

组织结构致密, Mo 相分布均匀于、Cu 相形成的网状结构中。

#### 2.5 Mo-Cu 复合材料烧结体的性能

图 8 和表 2 所示分别是 700 ℃下 H<sub>2</sub>还原 Mo-Cu 粉末压坯在 H<sub>2</sub>气氛中于不同温度烧结所得 Mo-Cu 复 合材料烧结体试样的抗弯强度、维氏硬度和电导率的 测试结果。由图 8 和表 2 可见,液相烧结(>1 100 ℃) 比固相烧结(1 050 ℃)所制备的 Mo-Cu 复合材料具有 更优良的物理、力学性能,且 Mo-Cu 烧结体的物理、 力学性能对密度具有依赖关系,在 1 150 ℃下烧结的 Mo-Cu 材料几乎达完全致密化,其物理、力学性能也 最高,抗弯强度、维氏硬度和电阻率分别 841.54 MPa、 201.60 MPa 和 4.08 μΩ·cm(表 2),明显优于表 3 所列 的通过其他工艺(活化烧结,机械合金化等)制备的 Mo-20Cu 材料的力学和电学性能。



**图 8** 不同温度烧结 Mo-Cu 复合材料的抗弯强度和维氏硬度

**Fig.8** Bending strength and hardness for Mo-Cu composites sintered at different temperatures

## **表 2** 不同温度烧结 Mo-Cu 复合材料烧结体的电导率测定 结果

 
 Table 2
 Electrical conductivity of Mo-Cu materials sintered at different temperature

t/°℃	Resistivity/ (μΩ·cm)	Electrical conductivity (IACS*)/%
1 050	4.72	36.25
1 100	4.21	40.61
1 150	4.08	41.67

\* International annealed copper standard

**表 3** 其他工艺制备的 Mo-20Cu 材料物理、力学性能<sup>[4-5,9]</sup> **Table3** Physical and mechanical properties of Mo -20Cu composites prepared by other processes

Relative density/ %	HV/ MPa	Bending strength/ MPa	Resistivity/ (μΩ·cm)
97–99	180±20	800±20	4.4-4.5

### 3 结论

 以(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 CuO 为原料,采用凝 胶-共还原工艺,制得了含 Cu 量为 20%的超细 Mo-Cu 复合粉末。所得粉末颗粒粒径和形状与还原温度有关, 700℃下 H<sub>2</sub> 还原所得 Mo-Cu 粉末为近球形,粒径为 100~200 nm。

2) 通过凝胶-共还原工艺制备的超细 Mo-Cu 复合 粉末具有良好的烧结性能,其成形压坯于1 150 ℃下 烧结 90 min 后,相对密度可达 99.65%以上,接近全 致密。

3) 由凝胶-共还原法所得超细 Mo-Cu 复合粉制备的 Mo-Cu 复合材料具有良好的物理、力学性能。1 150 ℃下烧结所得 Mo-Cu 材料的电导率为 41.67%; 抗 弯强度和维氏硬度分别为 841.54 MPa 和 201.60 MPa, 其物理、力学性能优于通过机械合金化、活化烧结等 工艺制备的 Mo-Cu 材料。

#### REFERENCES

- [1] 牟科强, 邝用庚. Mo-Cu材料的性能和应用[J]. 金属功能材料, 2002, 9(3): 26-29.
   MOU Ke-qiang, KUANG Yong-gen. The property and application of Mo-Cu composite[J]. Metallic Functional Materials, 2002, 9(3): 26-29.
- [2] 刘正春,王志法,姜国圣.金属基电子封装材料进展[J]. 兵器 材料科学与工程,2001,24(2):49-53.
   LIU Zheng-chun, WANG Zhi-fa, JIANG Guo-sheng. Advances in metal-matrix material for electronic packing[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2001, 24(2):49-53.
- [3] 李云平,曲选辉,段柏华. W-Cu(Mo-Cu)复合材料的最新研究 状况[J]. 硬质合金,2001,18(4):232-235.

LI Yun-ping, QU Xian-hui, DUAN Bai-hua. The new

developments of tungsten-copper (molybdenum-copper) composite[J]. Cemented Carbide, 2001, 18(4): 232–235.

[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 Da-ming. The exploitation and application of M o/Cu composites[J]. Powder Metallurgy Industry, 2000, 10(6): 30–33.

- [5] 刘海彦,李增峰,汤慧萍,高广瑞,黄原平. 机械合金化制 备钼铜复合材料[J]. 功能材料,2004,35(增刊): 3294-3296.
  LIU Hai-yan, LI Zeng-feng, TANG Hui-ping, GAO Guang-rui, HUANG Yuan-ping. Mo-Cu composite material prepared by mechanical alloying[J]. Functional Materials, 2004, 35: 3294-3296.
- [6] 张德尧, 吴晓惠. Mo-Cu材料的制作[J]. 中国钼业, 2001, 25(4): 30-33.
   ZHANG De-yao, WU Xiao-hui. Fabrication of Mo-Cu

material[J]. China Molybdenum Industry, 2001, 25(4): 30–33.

- [7] CHENG Guo-qin WU Gao-hui, ZHU De-zhi, YANG Zi-qin, ZHAO Jun, XIE Zi-zhang. Microstructure and thermal and electric conductivities of high dense Mo/Cu composites[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(3): 110–114.
- [8] JIA Cheng-chang HE Zhong, SU Xue-kuan,YANG Zi-qin, ZHAO Jun, XIE Zi-zhang. Microstructures of sintered Mo-Cu alloys with mechanical activated powder[J]. Rare Metals, 2001, 20(2): 112–116.
- [9] 陈文革,刘荣斌. W/Cu和M o/Cu复合材料组织与性能的对比 分析[J]. 电工材料, 2001, (4): 3-5.
   CHEN Wen-ge, LIU Rong-bing. Comparison analysis of microstructures and properties of W/Cu and Mo/Cu composites[J]. Electrical Engineering Materials, 2001, (4): 3-5.
- [10] Hwang K S, Huang H S. The liquid phase sintering of molybdenum with Ni and Cu additions [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 67: 92–100.
- [11] Kim B K, Chioi C J. Fabrication of nanostructured powders by chemical processes[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 2161–2164.
- [12] Vandeperre L J, De Wilde A M, Luytn D. Gelatin gelcasting of ceramic components [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 135: 312–316.
- [13] 朱伯仲,林 钰,尚雪亚,刘双月. 钼酸铵的热分解机理研 究[J]. 兰州大学学报, 1997, 33(3): 72-76.
  ZHU Bo-zhong, LIN Yu, SHANG Xue-ya, LIU Shuang-yue. A study on the mechanism of thermal decomposition of ammonium molybdate[J]. Journal of Lanzhou University, 1997, 33(3): 72-76.

(编辑 龙怀中)