

压力对热压烧结制备 Mo-20Cu 复合材料的影响

王德志, 李 然, 段柏华, 孙翱魁, 尹邦柱

(中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 以仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、甘氨酸和乙二胺为原料采用甘氨酸硝酸盐 (GNP) 法制备前驱体粉末, 再经过 700 °C 氢气还原得到 Mo-20Cu 复合粉末, 经压制后在 1150 °C 于不同压力下进行热压烧结, 研究不同压力对钼铜合金烧结体性能的影响。结果表明: GNP- H_2 还原法可以制备出平均晶粒尺寸为 70~80 nm 且大小均匀、分散性优异的球形 Mo-Cu 纳米复合粉末, 经加压烧结致密度达到 99.7%, 各相组织分布均匀, 且在一定的范围内压力增大可以使烧结体硬度、电导率和热导率有所增大。

关键词: 甘氨酸硝酸盐法; Mo-Cu 复合材料; 纳米颗粒; 热压烧结

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1998-04

钼铜复合材料作为传统的粉末冶金材料, 由于具有良好的综合性能被广泛应用, 其优良的导电导热性能以及可调节的热膨胀系数被广泛应用于电子封装材料、热沉材料和真空技术^[1]。随着新技术的开发, 航空航天领域也越来越多的用到钼铜材料^[2]。由于钼和铜 2 种元素互不相溶, 只能通过粉末烧结法制造出组元间不互溶且无反应的“假合金”, 因此这种材料兼具钼和铜两者的特性, 且性能互补。传统的钼铜材料制备方法有熔渗法和高温液相烧结法^[3,4], 这些方法最大的不足之处是选用的钼铜混合粉末颗粒太大, 烧结后很难完全致密, 对材料的性能有很大影响, 并且实验设施和制备程序复杂^[5]。由于前期的钼铜混合粉末的制备和后期的烧结过程都会对钼铜复合材料的性能产生较大影响^[6], 因此超细钼铜粉末的制备和新的烧结工艺的研究是钼铜材料的发展趋势。甘氨酸硝酸盐法 (GNP) 是一种被广泛应用的制备金属氧化物的方法, 此方法结合了溶胶-凝胶和自蔓延高温合成的优点, 在较短的时间内可以直接得到所需粉体, 且制备的粉体颗粒细小^[7]。GNP 法是陶瓷材料常用的制备方法, 在钼铜材料中鲜有报道。樊玉萌^[8]等人采用 GNP 法在酸性环境下制备了钼铜前驱体, 在氢气下 800 °C 还原前驱体得到 100 nm 左右的钼铜粉末, 在真空下烧结研究其烧结性能, 但并没有研究其在施加压力之下的烧结行为。不同的粉末烧结工艺对材料成型后的性能起着决定性的作用, 热压烧结对于材料细化晶粒, 改善组织成分

方面有着突出的效果。因此, 本研究采用 GNP- H_2 还原法制备超细且分布均匀的 Mo-Cu 粉末, 并对压制后的粉末进行压力烧结, 研究压力对其烧结过程的影响。

1 实 验

Mo-Cu 复合材料的制备流程分为以下 4 个步骤:

(1) 制备前驱体: 以硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、仲钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 为原料按照 Cu 的质量分数为 20% 的比例混合配制, 然后将甘氨酸按摩尔比 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 : \text{NO}_3^{2-} = 1:1$ 加入溶液中, 随后加入乙二胺至溶液 pH=10。将混合溶液放在磁力搅拌仪上加热搅拌, 除去多余的水分, 然后放入电阻炉中 300 °C 下加热 30 min, 随后继续加热到 600 °C 保温 90 min 得到钼铜前驱体氧化物。(2) 还原: 将前驱体在氢气气氛下 700 °C 还原 120 min, 最终得到 Mo-Cu 复合粉末。(3) 压制: 用 $\Phi 12.5$ mm 的钢模冷压成形, 在 10 MPa 压制压力下成形, 保压 5 s。(4) 加压烧结: 样品分别在 1150 °C 无压力、20、40、60 MPa 压力下烧结 120 min。

2 结果与分析

2.1 GNP- H_2 还原法制备 Mo-Cu 粉末的物相与形貌

图 1 为前驱体在 700 °C 氢气气氛下还原 2 h 获得的钼铜复合粉末的 XRD 图谱。从图中可以看出, 在 700 °C 下钼和铜被完全还原, 并没有其他杂质的出现, 根据 Scherrer 公式可以计算出 Mo 和 Cu 的平均晶粒尺

收稿日期: 2016-07-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51274246); 湖南省自然科学基金项目 (2015JJ2170); 中南大学粉末冶金国家重点实验室开放课题基金项目 (10500-410500023)

作者简介: 王德志, 男, 1968 年生, 博士, 教授, 中南大学材料与科学学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88877221, E-mail: dzwang@csu.edu.cn

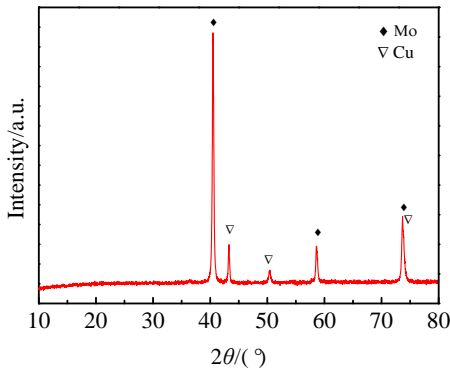


图 1 还原后钼铜粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of Mo-Cu powders at 700 °C for 2 h

寸分别为 20.37 和 27.87 nm。图 2 为钼铜复合粉末的 SEM 照片和 TEM 照片。由图可知粉末呈球形且呈现出极细的纳米状态，粒子大小平均为 70~80 nm，纳米颗粒形状规则，大小分布均匀使粉末具有发达的比表面积，有利于后续烧结过程的进行。

2.2 加压烧结

2.2.1 压力对样品表面形貌的影响

将烧结后的样品在水磨砂纸下磨平去掉划痕再经抛光之后在扫描电镜下观察，复合材料的表面组织形貌如图 3 所示，图中浅色组织为 Mo 相，深色组织为 Cu 相，黑色为孔洞^[9]。从图 3a 中可以看出，在无压力烧结的情况下，烧结体表面有一些细小的孔洞存在，各相组织分布不均匀。在适当的增大压力之后，孔洞明显减小，组织分布更加均匀。这是由于在未施加适当的压力时，液相铜的流动较少，扩散不充分，未填满孔隙。在施加适当压力的烧结过程中，粉末颗粒的接触面增大，烧结体的空位浓度增大，促进了原子的扩散，使得微观组织更加致密，这对提高钼铜复合材料的性能有很大的益处^[10]。

2.2.2 压力对样品断口形貌的影响

图 4 为烧结体的断口形貌。从图中可以看出在烧

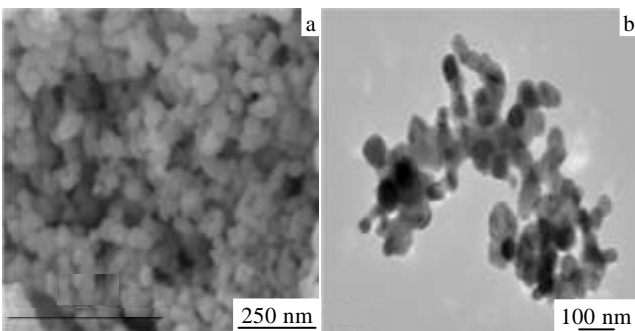


图 2 钼铜复合粉末的形貌

Fig.2 SEM (a) and TEM (b) images of Mo-Cu nano-powders

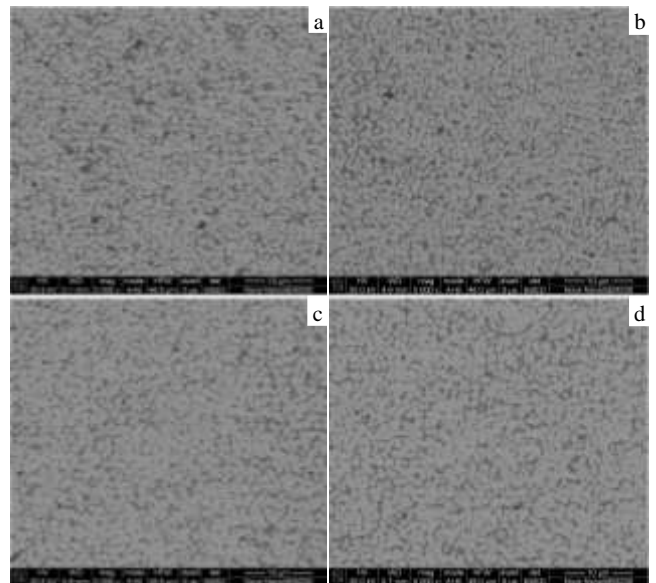


图 3 不同压力下钼铜烧结体的表面组织形貌

Fig.3 SEM micrographs of Mo-Cu composite under different pressures: (a) 0 MPa, (b) 20 MPa, (c) 40 MPa, and (d) 60 MPa

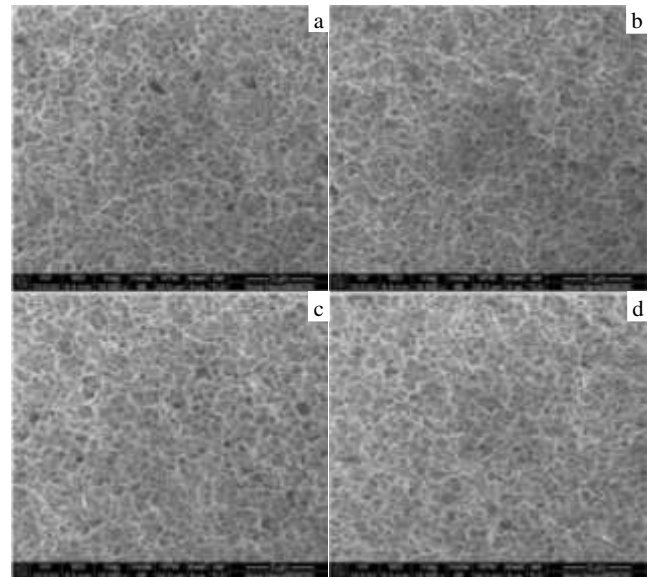


图 4 不同压力下钼铜烧结体的断口形貌

Fig.4 Mo-Cu fracture morphologies under different pressures: (a) 0 MPa, (b) 20 MPa, (c) 40 MPa, and (d) 60 MPa

结体中，Cu 相以网状的形式分布在 Mo 颗粒周围，符合 Mo-Cu 液相烧结的网络结构，同时可以看出比较典型的韧窝断口形貌特征。从图 4a 中可以看出，在无压力施加的情况下，烧结体中有少量的孔洞存在，并且在一些区域 Mo 聚集，Cu 网状结构没有形成。随着压力的施加可以看到孔洞逐渐变少、变小，在压力

为 20 MPa 时一小部分区域未形成 Cu 网状结构, 当压力增加到 40 和 60 MPa 时可以看到网状结构整齐、颗粒细小且分布均匀。

2.2.3 压力对样品致密度的影响

图 5 为不同压力下烧结后钼铜体的致密度曲线。可以看出在无压力的情况下烧结后的样品致密度达到 97.5%, 随着压力增大样品的致密度也相应增大, 达到 99.7%, 在压力增大到 40 MPa 之后致密度并无太大的变化。以上现象的产生主要是由于压坯在 1150 °C 下铜相处于液相, 此烧结过程属于液相烧结, 适当的压力促进铜液在孔洞中的流动, 同时也使得钼相颗粒重排的阻力减小, 促进了颗粒的重排再分布。固相钼的细化重排和液相铜进入到孔隙之中使得孔隙缩小进而消失, 从而促进致密化过程。

2.2.4 压力对样品硬度的影响

图 6 为不同压力下烧结体的硬度值曲线。烧结后材料的硬度主要取决于材料的致密度。从图中可以看出, 在一定范围内的压力下, 材料的硬度有着明显的增加。这是由于适当压力的作用使得材料晶粒重排, 孔隙度减小, 组织分布更加均匀, 晶粒更加细小, 致

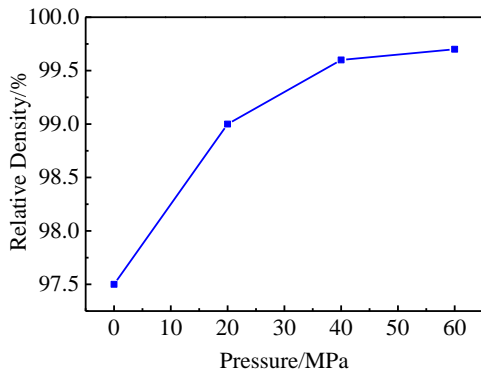


图 5 不同压力下烧结后钼铜复合材料的致密度

Fig.5 Relative density of Mo-Cu composite sintered under different pressures

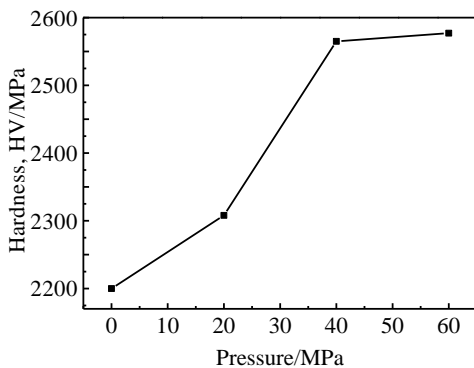


图 6 不同压力下钼铜复合材料的硬度

Fig.6 Hardness of Mo-Cu composite under different pressures 密度提高, 材料的硬度也相应增大。可以看出, 压力的增大在一定范围内促进了烧结的进行。

2.2.5 压力对样品电导率和热导率的影响

将烧结体加工成超薄试样放在电阻率测试仪上测试其电阻率, 根据电阻率直接可以算出电导率的数值。

$$\gamma = 1/\rho \tag{1}$$

式中, γ 为电导率; ρ 为电阻率。

将加工后的较小试样放在同步热分析仪上测试其热容和热扩散率, 根据其热导率的关系计算热导率的数值, 如表 1 所示。

$$k = \alpha \rho c \tag{2}$$

式中, k 为热导率; α 为热扩散率; ρ 为密度; c 为热容。

图 7 为钼铜烧结体的电导率和热导率变化曲线。从图中可以看出在施加适当的压力之后样品的电导率和热导率的变化趋势大体一致, 随着压力的增加电导率和热导率都有增大的趋势, 当压力达到一定值后, 电导率和热导率不再增大。这主要是由于适当压力的施加促进液相 Cu 的流动, 使 Cu 迅速填充到原本的孔隙之中, 形成网状结构, 且随着压力的增加网状结构更加整齐、致密, 使电导率和热导率得以提高。当压力继续增大烧结体的结构变化不大, 对应的电导率和热导率不再增大。

表 1 不同压力下烧结后钼铜复合材料的热分析参数

Table 1 Thermal analysis parameters of Mo-Cu composite sintered under different pressures

Pressure/MPa	Density/ $\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	Thermal diffusivity/ $\times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Heat capacity/ J (kg K)^{-1}	Thermal conductivity/ W (m K)^{-1}
0	9.68	0.786	225.8	171.7
20	9.83	0.815	217.7	174.5
40	9.89	0.835	224.7	185.6
60	9.90	0.834	224.9	185.9

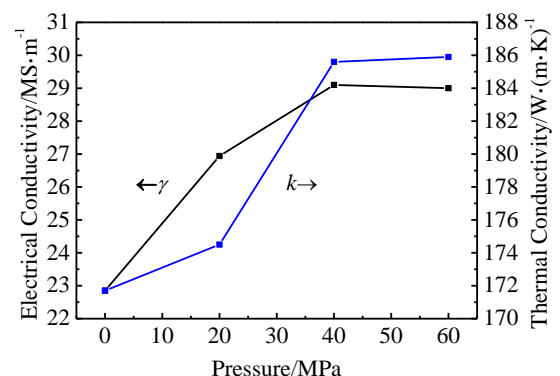


图7 不同压力下钼铜复合材料的电导率和热导率

Fig.7 Electrical conductivity (γ) and thermal conductivity (k) of Mo-Cu composite under different pressures

3 结 论

1) 采用 GNP-H₂ 还原法可以制备纳米颗粒形状规则, 大小分布均匀的球形 Mo-Cu 复合粉末, 其平均晶粒尺寸为 70~80 nm。

2) 在烧结过程中, 在一定的范围内, 随着压力的增加, 液相 Cu 流动和固相 Mo 的重排更加容易, 原子扩散更加迅速, 使颗粒能够填满孔隙, 烧结体表面孔隙减少, 各相分布更加均匀。

3) 在一定的范围内, 随着压力的增加, 烧结体的致密度、硬度、电导率和热导率较未施加压力之前虽然未有突飞猛进的变化, 但还是明显的都有所增加, 更加适应高精端领域对高性能钼铜复合材料的需求。

4) 钼铜烧结体的各相指标在压力到达 40 MPa 之后变化不大, 从材料的经济性来考虑, 烧结过程的压力不宜过大, 在 40 MPa 左右即可。

参考文献 References

[1] Sun Aokui(孙翱魁), Wang Dezhi(王德志), Li Yi(李翼) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工

程)[J], 2012, 41(4): 723

[2] Cheng G Q, Wu G H, Zhu D Z *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2005, 15(3): 110

[3] Huang K S, Yang S C, Wang W S. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*[J], 1995, 3(1): 251

[4] Xia Yang(夏扬), Song Yueqing(宋月清), Cui Shun(崔舜) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2008, 32(2): 240

[5] Chen Yubai(陈玉柏), Fan Jinglian(范景莲), Zhou Jie(周杰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(7): 1209

[6] Cheng Jigui(程继贵), Gong Yanfei(弓艳飞), Song Peng(宋鹏) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(3): 422

[7] Chick L A, Pederson L R, Maupin G D *et al.* *Mater Letters*[J], 1990, 10: 6

[8] Fan Yumeng(樊玉萌), Cheng Jigui(程继贵), Zheng Zhijie(郑志杰) *et al.* *Modern Manufacturing Technology and Equipment*(现代制造技术与装备)[J], 2012(S1): 54

[9] Wang D Z, Dong X J, Zhou P *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 42: 240

[10] Abbaszadeh H, Masoudi A, Safabinesh H *et al.* *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 30: 145

Effects of Pressure on Preparation of Mo-20Cu Alloy by Hot-Press Sintering

Wang Dezhi, Li Ran, Duan Bohua, Sun Aokui, Yin Bangzhu

(Key Laboratory of Nonferrous Material Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The precursor powders were prepared by GNP method with Ammonium molybdate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), Cupric nitrate (Cu(NO₃)₂·3H₂O), Glycine and Ethylene diamine, followed by reduction in H₂ at 700 °C to convert into Mo-20Cu powders. Effects of different pressures on sintered body of Mo-Cu alloy sintered at 1150 °C were studied. The results show that fine nano-powders with size of 70~80 nm can be prepared by the GNP-H₂ reduction method. The relative density of Mo-Cu compact sintered at 1150 °C can reach 99.7% and the microstructure of the compact distributes homogenously. With the pressure increasing in a certain range, the hardness, electrical conductivity and thermal conductivity are enhanced to some extent.

Key words: glycine-nirate process; Mo-Cu composite material; nano-particle; hot-press sintering

Corresponding author: Duan Bohua, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88877221, E-mail: duan-bh@csu.edu.cn