

# 水热法和氢气还原法制备纳米 Mo-40Cu 复合粉末及其烧结性能研究

郭世柏<sup>✉</sup>, 易正翼, 王南川, 孙 靖, 廖景冰

湖南科技大学材料科学与工程学院, 湘潭 411201

<sup>✉</sup>通信作者, E-mail: guoshibo163@163.com

**摘 要** 结合水热法和氢气还原法制备纳米 Mo-40Cu 复合粉末, 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电镜等手段研究了氢气气氛下烧结工艺对 Mo-40Cu 复合材料组织和力学性能的影响。结果表明, 最佳制粉工艺为水热温度 400 °C 和氢气还原温度 700 °C, 获得了均匀的 Mo-40Cu 复合粉末, 粉末粒径为 70~90 nm; 在氢气气氛下最佳烧结工艺为 1300 °C 保温 2 h, 合金的相对密度、抗弯强度、硬度、电导率和热导率分别为 98.1%、1060 MPa、HRA 51、20.8 MS·m<sup>-1</sup> 和 191.7 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 热膨胀系数在 500~700 °C 约为 10.8 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, 合金中组织均匀, 晶粒细小, 尺寸约为 3~4 μm。

**关键词** Mo-Cu 合金; 水热法; 氢气还原法; 烧结; 力学性能

**分类号** TG146.4

## Study on sintering properties of nano Mo-40Cu composite powders prepared by hydrothermal method and hydrogen reduction method

GUO Shi-bo<sup>✉</sup>, YI Zheng-yi, WANG Nan-chuan, SUN Jing, LIAO Jing-bing

School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

<sup>✉</sup>Corresponding author, E-mail: guoshibo163@163.com

**ABSTRACT** The Mo-40Cu composite powders were prepared by the hydrothermal and hydrogen reduction method, the effects of sintering process in the hydrogen atmosphere on the microstructure and mechanical properties of the Mo-40Cu composites were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and transmission electron microscope (TEM). The results show that, the optimum process parameters for the powder preparation are 400 °C for the hydrothermal temperature and 700 °C for the hydrogen reduction temperature, obtaining the homogeneous Mo-40Cu composite powders with the powder particle size of 70~90 nm. The optimum sintering process in the hydrogen atmosphere is sintering at 1300 °C for 2 h, the relative density, bending strength, hardness, electrical conductivity, and thermal conductivity are 98.1%, 1060 MPa, HRA 51, 20.8 MS·m<sup>-1</sup>, and 191.7 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, respectively, and the thermal expansion coefficient is 10.8 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> at 500~700 °C. The microstructure of Mo-40Cu alloy is

收稿日期: 2020-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51675176); 湖南省自然科学基金资助项目 (2017JJ2091); 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目 (14B065)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2020050010; <http://journals.ustb.edu.cn>

homogenous with the grain size of about 3~4  $\mu\text{m}$ .

**KEY WORDS** Mo-40Cu alloy; hydrothermal method; hydrogen reduction method; sintering; mechanical properties

Mo-Cu 合金由高熔点、低膨胀系数的 Mo 和高导电率、高导热率的 Cu 组成。Mo 为体心立方结构，Cu 为面心立方结构，合金中两组元互不相容使材料呈现出两种成分的物理特性，正是利用这种特性，科研人员可以灵活设计合金的成分，从而调整合金的综合性能。与 W-Cu 合金相比，Mo-Cu 合金具有较低的密度、较好的机械加工性和易于变形等特征，被广泛用于电子封装、热沉材料、航空航天等领域<sup>[1-5]</sup>。由于 Mo 和 Cu 互不相溶，采用传统粉末冶金法制备 Mo-Cu 合金存在显微组织不均匀、难以致密和较大的孔隙度等问题，难以满足新应用<sup>[6-9]</sup>。采用传统熔渗法制备 Mo-Cu 合金存在难以控制 Mo 与 Cu 成分和相对密度低等问题<sup>[10-11]</sup>。因此，许多研究者通过改进工艺来制备高相对密度 Mo-Cu 合金。例如，采用热压烧结法提高 Mo-Cu 合金相对密度，但存在需要较高力学性能的模具和模具成本高等问题<sup>[12]</sup>。采用化学活化烧结制备致密 Mo-Cu 合金，存在合金体积收缩大，样品尺寸难以精确控制和活化组元的引入导致 Mo-Cu 合金导电和导热性降低等问题<sup>[13]</sup>。大量研究表明，粉末越细，比表面积越大，粉末活性越高，易于材料烧结致密化。因此，制备超细钼铜合金粉末和高致密 Mo-Cu 合金成为钼铜材料研究的热点<sup>[14-17]</sup>。

本文将水热法与氢气还原法相结合，制备得到纳米 Mo-40Cu 复合粉末，在氢气气氛下烧结制备 Mo-40Cu 合金。研究了水热温度和还原温度对 Mo-40Cu 复合粉末物相和形貌的影响，探讨了烧结工艺对 Mo-40Cu 合金微观组织和力学性能的影响，优化了 Mo-40Cu 复合粉末的制备工艺参数和高温烧结工艺参数，获得了力学性能和物理性能优异的 Mo-40Cu 合金。

## 1 实验材料和方法

以三水硝酸铜和四水钼酸铵为原材料，按质量分数 60%Mo 和 40%Cu 进行配比，在 350~500  $^{\circ}\text{C}$  通过水热法制备前驱体氧化物粉末，在氢气气氛下于 650~750  $^{\circ}\text{C}$  还原获得纳米 Mo-40Cu 合金粉末。在液压试验机上成形，获得 Mo-40Cu 合金坯体。将 Mo-40Cu 合金坯体在氢气气氛下于 1200~1400  $^{\circ}\text{C}$  烧结。采用 D8-AdvanceX 射线衍射仪(X-ray

diffraction, XRD) 对 Mo-40Cu 复合粉末进行物相分析，利用场发射扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 和透射电镜(transmission electron microscope, TEM) 观察粉末形貌，测量 Mo-40Cu 合金密度、抗弯强度和硬度，通过显微镜分析 Mo-40Cu 合金组织。

## 2 结果分析

### 2.1 Mo-40Cu 复合粉末微观组织分析

图 1 是在不同水热温度下制备的 Mo-40Cu 前驱体粉末 X 射线衍射图谱。由图 1 可知，在 350~500  $^{\circ}\text{C}$  下，复合粉末主要由 CuO、MoO<sub>3</sub>、CuMoO<sub>4</sub>、Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>2.75</sub> 等衍射峰组成。在 400  $^{\circ}\text{C}$  下得到复合粉末衍射峰的峰值较高，颗粒的晶体化程度较高，说明随着水热温度的升高，粉末物相发生了向 CuO 和 MoO<sub>3</sub> 相的转变，且在高温下 MoO<sub>3</sub> 与 CuO 发生反应生成 CuMoO<sub>4</sub>。图 2 为不同还原温度下 Mo-40Cu 复合粉末 X 射线衍射。由图 2 可知，当还原温度为 650  $^{\circ}\text{C}$  时，Mo-40Cu 复合氧化物粉末并没有完全被还原，还有少量 MoO<sub>2</sub> 存在<sup>[18]</sup>；在 700  $^{\circ}\text{C}$  时，氧化物粉末完全被还原，仅有 Mo 和 Cu 衍射峰；在 750  $^{\circ}\text{C}$  时，仅有 Mo 和 Cu 衍射峰，但衍射峰变窄和晶粒长大，这由于还原温度的升高导致晶粒长大。与 PDF 卡片对比发现，钼的晶面指数为 [110]、[200]、[211]，铜的晶面指数为 [111]、[200]。

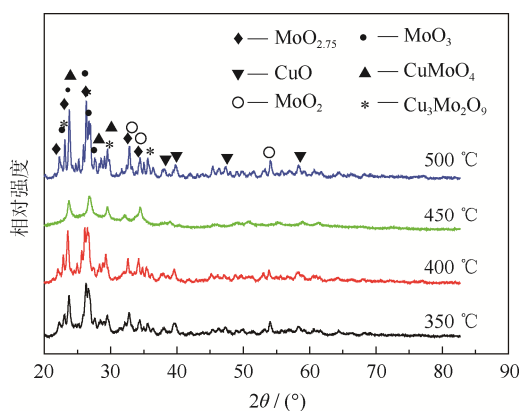


图 1 不同水热温度下 Mo-40Cu 前驱体粉末 X 射线衍射图谱  
Fig.1 XRD patterns of the Mo-40Cu precursor powders at different hydrothermal temperatures

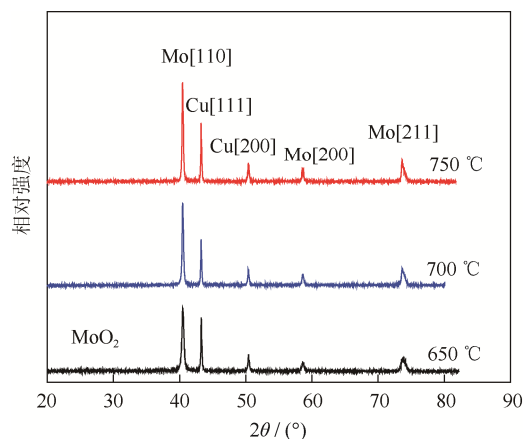


图 2 不同还原温度下 Mo-40Cu 复合粉末 X 射线衍射图谱  
Fig.2 XRD patterns of Mo-40Cu composite powders at different hydrogen reduction temperatures

图 3 为不同还原温度下复合粉末扫描电子显微形貌。在 650 °C 还原时, 存在粉末颗粒分散不均匀、粉末团聚等现象, 可能是由于未被还原的前驱体粉末导致团聚和分散不均匀; 在 700 °C 还原时, Mo-40Cu 复合粉末颗粒细小且分散均匀, 仅 Mo 和 Cu 两相; 在 750 °C 还原时, 粉末出现了团聚, 晶粒明显粗大。因此, 复合粉末最佳还原温度为 700 °C。

图 4 为 700 °C 时还原的复合粉末透射电镜形貌。由图可知, Mo-40Cu 复合粉末的颗粒为近球形, 尺寸约为 70~90 nm, Cu 的面间距为 0.2131 nm, 与 PDF 卡片上[111]面上的标准面间距 0.2090 nm 吻合; Mo 的面间距为 0.2270 nm, 与 PDF 卡片上[110]面上的标准面间距 0.2227 nm 吻合, 说明 Mo 和 Cu 的平衡状态没有变化。

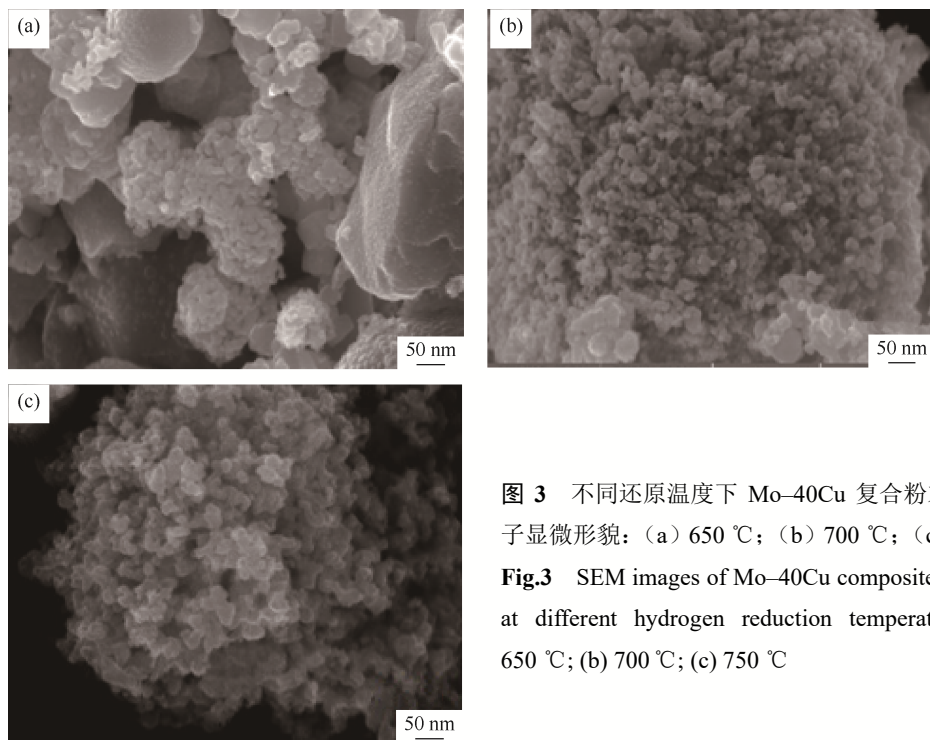


图 3 不同还原温度下 Mo-40Cu 复合粉末扫描电子显微形貌: (a) 650 °C; (b) 700 °C; (c) 750 °C

Fig.3 SEM images of Mo-40Cu composite powders at different hydrogen reduction temperatures: (a) 650 °C; (b) 700 °C; (c) 750 °C

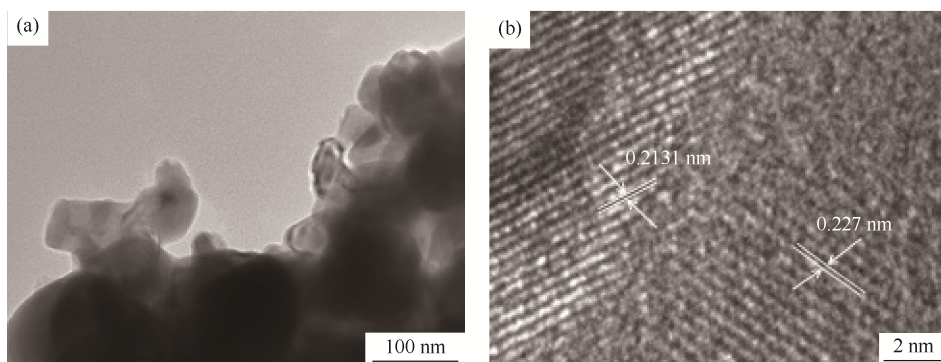


图 4 700 °C 还原温度下复合粉末透射电镜形貌: (a) 透射电镜粉末形貌; (b) 高分辨透射电镜粉末形貌

Fig.4 TEM images of the composite powders at the reduction temperature of 700 °C: (a) TEM image of powders; (b) high resolution TEM image of powders

## 2.2 Mo-40Cu 合金的相对密度和力学性能

图 5 为 Mo-40Cu 合金在 1200~1400 °C 保温 2 h 后的密度和相对密度曲线。由图可知, 当烧结温度在 1200~1300 °C 时, 随着烧结温度升高, 材料的密度与相对密度均增大, 1300 °C 时样品的密度和相对密度最大, 随后随着温度的升高材料的密度和相对密度减小。这是因为随着烧结温度上升, 液相铜的流动性增大, 并且 Mo 与 Cu 两相之间相互扩散加剧, 材料之间的孔隙度不断减小<sup>[18]</sup>, 材料的致密化将更加充分; 但当烧结温度过高时, 促进晶粒的长大, 致使晶粒之间的空隙增大, 同时会加剧 Cu 的挥发和渗漏现象。

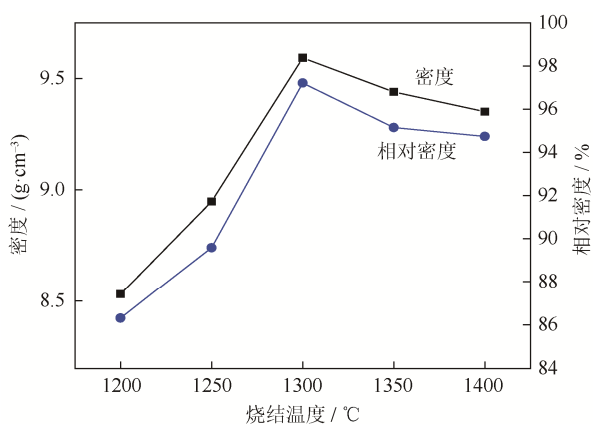


图 5 不同烧结温度下 Mo-40Cu 合金的密度和相对密度  
Fig.5 Density and relative density of the Mo-40Cu alloys sintered at different temperatures

图 6 为试样在 1200~1400 °C 烧结温度下保温 2 h 的抗弯强度和硬度。由图可知, 在 1200~1300 °C 温度下, 随着温度升高, 抗弯强度增加, 在 1300 °C 时达到了峰值 1060 MPa, 随后材料的抗弯强度逐渐下降。随着烧结温度上升, Mo 和 Cu 两相分布也更加均匀, 材料的致密化程度有所提高, 所以抗弯强度增加; 当烧结温度过高, 材料的抗弯强度下降。这是由于过高的烧结温度会使颗粒团聚在一起, 影响材料的组织结构, 同时加剧 Cu 的挥发和渗漏, 组织分布不均匀, 使材料的相对密度下降, 导致材料的力学性能下降。在 1200~1300 °C 时, 随着温度升高, 材料的硬度呈现上升趋势, 在 1300 °C 时达到峰值 HRA 51, 随后随着烧结温度上升, 材料的硬度逐渐下降。一般而言, 影响材料硬度的因素主要是相对密度。随着温度升高, 材料受热原子扩散加快, 致使孔隙减少, 相对密度上升, 硬度提高。当温度高于 1300 °C 时, 晶粒长大, Cu 挥发加剧, 材料的

致密化程度降低, 硬度随之下降。烧结体硬度的变化趋势与密度变化相似。

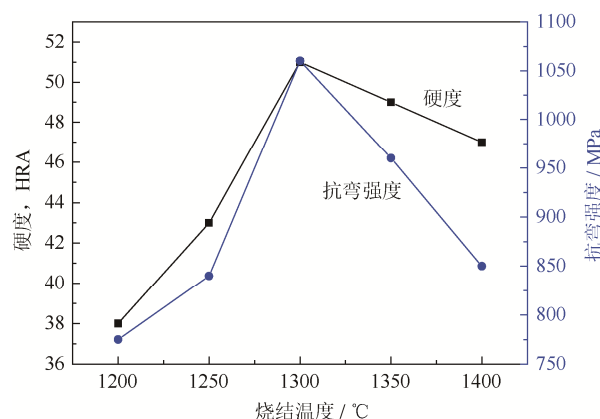


图 6 不同烧结温度下 Mo-40Cu 合金的抗弯强度和硬度  
Fig.6 Bending strength and hardness of the Mo-40Cu alloys sintered at different temperatures

## 2.3 Mo-40Cu 合金的物理性能

图 7 为 Mo-40Cu 合金电导率和热导率与烧结温度的关系。由图可知, Mo-40Cu 合金的电导率在 1200~1300 °C 之间增加较快, 主要是因为随着烧结温度的升高, 烧结体内部的液相 Cu 在 Mo 颗粒之间流动加快, 合金的相对密度增加, 从而形成网状结构, 导致电导率增加很快。在 1300 °C 时电导率达到最大值 20.8 MS·m<sup>-1</sup>, 随后电导率逐渐降低, 这是由于烧结温度增加导致液相 Cu 的挥发造成合金的电导率降低。随着烧结温度逐步升高, Mo-40Cu 合金的热导率逐渐增加, 在 1300 °C 时, Mo-40Cu 合金的热导率达到 191.7 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。在烧结温度超过 1300 °C 时, Mo-40Cu 合金的热导率略有降低, 主要是因为过高的烧结温度导致液相 Cu 的挥发和网状结构的破坏, 从而降低合金导热性能。

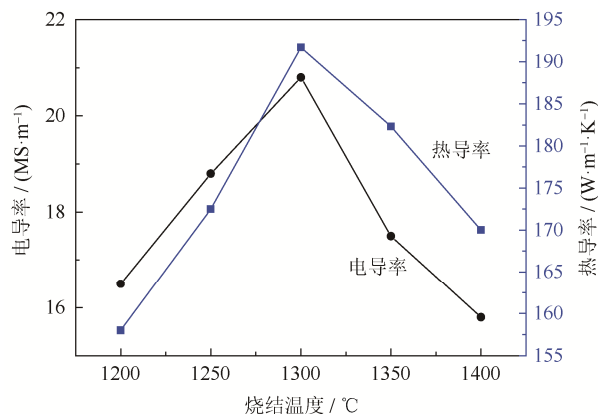


图 7 不同烧结温度下 Mo-40Cu 合金的电导率和热导率  
Fig.7 Electrical conductivity and thermal conductivity of the Mo-40Cu alloys sintered at different temperatures



图 8 为 Mo-40Cu 合金的热膨胀系数与测试温度的关系。由图可知, 当测试温度在 100~200 °C 时, 随着温度上升, 合金的热膨胀系数增大较快; 当温度高于 200 °C, 合金的热膨胀系数增幅较小; 升温至 500~700 °C, 合金的热膨胀系数趋于稳定, 达到  $10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; 当测试温度高于 700 °C 时, 合金的热膨胀系数略有上升。

#### 2.4 Mo-40Cu 合金的显微组织

图 9 为 1200~1400 °C 下保温 2 h 烧结试样显微组织, 其中白色区域为 Mo, 灰色区域为 Cu。由图可知, 随着烧结温度升高, Mo、Cu 颗粒分布趋于均匀化, 材料的致密化程度提高。当烧结温度为 1200 °C 时, Cu 颗粒分布不均匀, 并且合金存在一定的孔隙, 导致合金的相对密度较低; 在 1300 °C 时, Mo、Cu 颗粒均匀分布, 孔洞较少, 材料较致密; 当烧结温度超过 1300 °C 时, Mo 颗粒产生了聚集, 还存在少量孔隙, 这是由于过高的烧结温度会加剧

液相铜沿着晶界流到合金表面, 发生铜挥发和渗漏现象, 导致材料的相对密度降低。

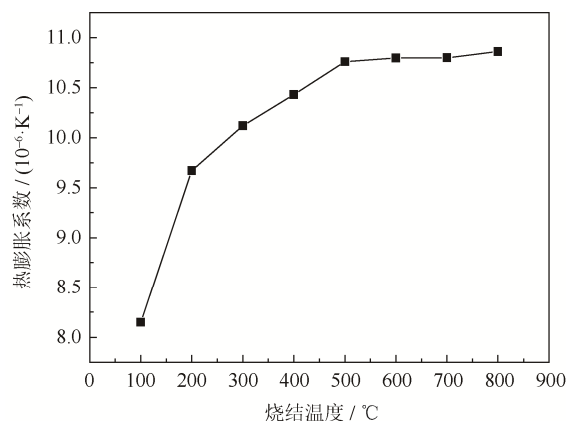


图 8 Mo-40Cu 合金的热膨胀系数与测试温度关系曲线

Fig.8 Relationship between the thermal expansion coefficient and the test temperatures of Mo-40Cu alloys

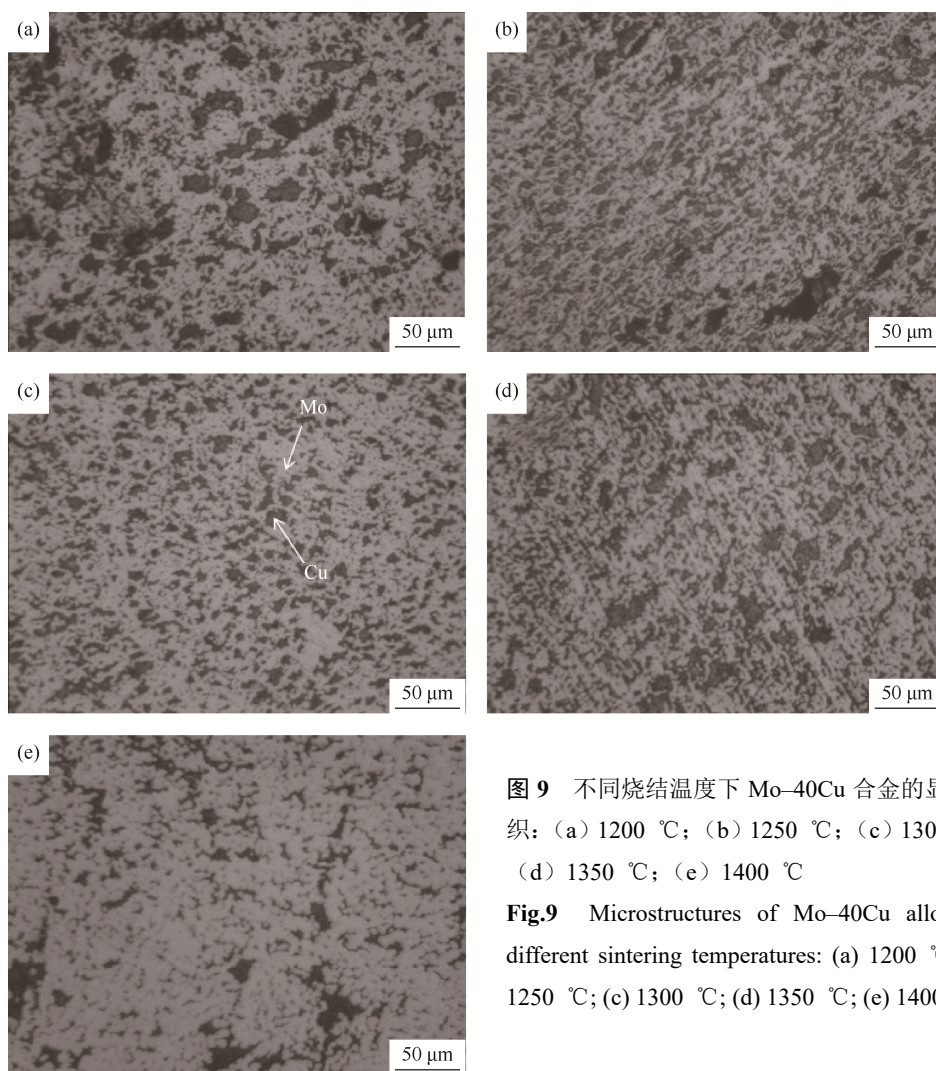


图 9 不同烧结温度下 Mo-40Cu 合金的显微组织: (a) 1200 °C; (b) 1250 °C; (c) 1300 °C; (d) 1350 °C; (e) 1400 °C

Fig.9 Microstructures of Mo-40Cu alloys at different sintering temperatures: (a) 1200 °C; (b) 1250 °C; (c) 1300 °C; (d) 1350 °C; (e) 1400 °C

### 3 结论

(1) 将水热法与氢气还原法相结合, 制备得到纳米 Mo-40Cu 复合粉末, 在氢气气氛下烧结制备得到 Mo-40Cu 合金。

(2) 最佳制粉工艺为水热温度 400 °C 和氢气还原温度 700 °C, Mo-40Cu 复合粉末颗粒细小且分布均匀, 晶粒尺寸约为 70~90 nm。

(3) 最佳烧结工艺为 1300 °C 保温 2 h。Mo-40Cu 复合材料的相对密度、抗弯强度、硬度电导率和热导率分别为 98.1 %、1060 MPa、HRA 51、20.8 MS·m<sup>-1</sup> 和 191.7 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 热膨胀系数在 500~700 °C 约为  $10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 合金组织均匀, 晶粒细小, 晶粒尺寸约为 3~4 μm。

### 参 考 文 献

- [1] Wang D, Wang Y J, Deng W Z, et al. Microstructure and mechanical properties of Mo-ZrC-Cu composites synthesized by reactive melt infiltration of Zr-Cu melt into porous Mo<sub>2</sub>C preforms at 1300 °C. *Mater Chem Phys*, 2018, 212: 51
- [2] Sun J. *Production and Sintering Property of Superfine Mo-40Cu Composite Powder* [Dissertation]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2016 (孙靖. 纳米 Mo-40Cu 复合粉末的制备及其烧结性能研究[学位论文]. 湘潭: 湖南科技大学, 2016)
- [3] Wang D Z, Zhang Y Q, Duan B H. Preparation of Mo-Cu composite by rapid microwave infiltration. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2018, 9(3): 11 (王德志, 张宇晴, 段柏华. 微波快速熔渗制备钼铜复合材料. 有色金属科学与工程, 2018, 9(3): 11)
- [4] Benavides P A, Benjamín S, Palma R H. Liquid phase sintering of mechanically alloyed Mo-Cu powders. *Mater Sci Eng A*, 2017, 701: 237
- [5] Ji X P, Cao W C, Bu C Y, et al. A new route for preparing Mo-10wt%Cu composite compacts. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2019, 81: 196
- [6] Wang D Z, Yin B Z, Sun A K, et al. Fabrication of Mo-Cu composite powders by heterogeneous precipitation and the sintering properties of the composite compacts. *J Alloys Compd*, 2016, 674: 347
- [7] Li B Q, Jin H C, Ding F, et al. Fabrication of homogeneous Mo-Cu composites using spherical molybdenum powders prepared by thermal plasma spheroidization process. *Int J Refract Met Hard Mat*, 2018, 73: 13
- [8] 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. *Mater Des*, 2015, 88: 774
- [9] Wang D Z, Li R, Duan B H. Effects of pressure on preparation of Mo-20Cu alloy by hot-press sintering. *Rare Met Mater Eng*, 2017, 46(7): 1998 (王德志, 李然, 段柏华. 压力对热压烧结制备 Mo-20Cu 复合材料的影响. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(7): 1998)
- [10] Liu Z W, Li P, Wan Q, et al. Low-temperature combustion synthesis of hexagonal WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O@C as anode material for lithium ion batteries. *J Alloys Compds*, 2017, 701: 215
- [11] Zhao Y Y, Jiang N, Zhang X, et al. One-step salt-assisted solution combustion synthesis of Ni-based composites for use as supercapacitor electrodes. *J Alloys Compds*, 2018, 765: 396
- [12] Johnson J L. Activated liquid phase sintering of W-Cu and Mo-Cu. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2015, 53: 80
- [13] Souli I, Terziyska V L, Zechner J, et al. Microstructure and physical properties of sputter-deposited Cu-Mo thin films. *Thin Solid Films*, 2018, 653: 301
- [14] Li P, Liu Z W, Cui L Q, et al. Tungsten carbide synthesized by low-temperature combustion as gas diffusion electrode catalyst. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 10911
- [15] Sun J, Guo S B. Fabrication and property of ultrafine Mo-40Cu alloy. *Trans Mater Heat Treat*, 2016, 37(8): 7 (孙靖, 郭世柏. 超细 Mo-40Cu 合金的制备及其性能. 材料热处理学报, 2016, 37(8): 7)
- [16] Sun H L, Huang X X, He M J, et al. Preparation and controllability of Cu particles on annealed Mo-Cu alloy films. *Mater Lett*, 2019, 254: 175
- [17] Souli I, Terziyska V L, Zechner J, et al. Microstructure and physical properties of sputter-deposited Cu-Mo thin films. *Thin Solid Films*, 2018, 653: 301
- [18] Cao J, Liu J X, Liu X W, et al. Effect of the distribution state of transition phase on the mechanical properties and failure mechanisms of the W-Mo-Cu alloy by tuning elements content. *J Alloys Compd*, 2020, 827: 154333