

纳米 SiC 颗粒表面改性研究*

李 超, 王少卿, 杜建华, 韩文政

(装甲兵工程学院 装备再制造工程系, 北京 100072)

摘 要: 根据置换反应的原理将 Cu^{2+} 还原为Cu原子, 在纳米SiC颗粒表面形核, 实现了Cu包覆纳米SiC颗粒。SEM分析表明: 复合粉体包覆完全, 分散均匀, 无明显团聚, 大部分呈球形。EDS和XRD分析表明: 复合粉体在空气中会部分氧化, 生成一定量的 Cu_2O , 应用时可根据需要进行适当处理。纳米SiC颗粒表面改性后, 可以改善在Cu基合金中的分散性和相容性, 满足了表面改性的要求。

关键词: 纳米 SiC 颗粒; 表面改性; 置换反应

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)02-0012-03

Investigation on Surface Modification of Nano-SiC Particles

LI Chao, WANG Shao-qing, DU Jian-hua, HAN Wen-zheng

(Faculty of Equipment Remanufacture Engineering, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072)

Abstract: Based on the principle of replacement reaction, Cu^{2+} ions were reduced to Cu atoms, which nucleated on the surface of nano-SiC particles. Then the nano-SiC particles were coated with Cu successfully. The SEM analysis showed that the completely coated composite particles were dispersed uniformly, and no remarkable agglomeration was found. Most of the particles were spherical, the analysis of EDS and XRD indicated that the Cu coating on nano-SiC particles tended to be oxidized into Cu_2O in air. Appropriate measures should be adopted to remove Cu_2O before application. The surface modification of nano-SiC particles can improve the dispersibility and compatibility between nano-SiC particles and Cu matrix alloy, and meet the demands of application.

Key words: nano-SiC particles; surface modification; replacement reaction

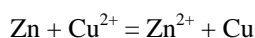
0 引 言

纳米复合材料是指分散相尺度至少有一维小于 100 nm 的复合材料^[1]。把高强度、高模量、耐热性好的纳米颗粒弥散于基体中, 通过混合强化和阻碍位错运动的方式可以提高复合材料的机械性能。但是, 纳米颗粒小尺寸、高比表面积、高活性的特点使其非常容易团聚, 从而很难实现纳米尺度范围内不同相颗粒之间的均匀分散以及烧结成形过程中与基体的相容性, 进而影响复合材料性能的提高。近年来, 随着人们对纳米陶瓷颗粒增强复合材料研究的深入, 纳米陶瓷颗粒表面改性特别是包覆改性, 已成为材料科学和界面与表面科学领域的热门研究课题, 形成了多种包覆方法, 如均匀沉淀法

^[2,3]、溶胶-凝胶法^[4,5]、非均相沉淀法^[6~8]等。这些方法主要应用于陶瓷包覆改性陶瓷颗粒和陶瓷包覆改性金属颗粒, 本文根据置换反应的原理对纳米 SiC 颗粒进行包覆Cu的表面改性研究, 并对其效果作了表征。

1 表面改性原理

常见的还原性金属如Zn、Al和Fe都可以将 Cu^{2+} 置换还原为Cu原子, 由于Zn与 Cu^{2+} 的反应速度适中, 比较容易控制, 并且Zn粉的纯度比较高, 更适宜用来作为置换反应的还原剂。常温下, 向一定浓度的 CuSO_4 溶液中缓慢加入微米级的Zn粉, 发生置换反应:



如果此反应在纳米SiC颗粒的悬浊液中进行, 生成的Cu原子将会以纳米SiC颗粒为核心结晶形核, 这样就在纳米SiC颗粒表面包覆一层Cu, 从而

收稿日期: 2004-11-22; 修回日期: 2005-01-12

基金项目: *武器装备预研基金项目

作者简介: 李超(1979-), 男(汉), 河南驻马店人, 硕士。

实现对纳米SiC颗粒的表面改性。研究表明^[9],在反应过程中施以磁力搅拌可以保证纳米SiC颗粒悬浊液的良好分散,加速形核,减少Cu原子的自身形核,有利于包覆层的形成,并使包覆改性后的纳米SiC颗粒均匀分散在溶液中,减少团聚。

2 试 验

2.1 试验材料

纳米SiC颗粒,平均粒径为 23.6 nm; Zn粉,平均粒径为 43 μm; CuSO₄·5H₂O(分析纯); 无水C₂H₆O(分析纯); 稀H₂SO₄; 去离子水。

2.2 试验过程

2.2.1 纳米 SiC 悬浊液的配制

无水C₂H₆O价廉易得,能够跟水完全互溶,对纳米SiC的润湿性比较好,因此通过沉降试验考察了纳米SiC在不同C₂H₆O:H₂O体积比溶液中的分散稳定性。在溶液中加入 0.01 的w(纳米SiC),超声分散 15 min,倒入 10 ml的试管中,静置,定期测量沉降高度,得出如图 1 所示结果。由图 1 可知,在静置的前 10 h内,随着C₂H₆O:H₂O体积比的提高,沉降高度逐渐降低,当体积比C₂H₆O:H₂O = 2:1 时,静置 10 h后的沉降高度为 1 mm,再静置 10 h后沉降高度仅增加 1 mm。可见,此纳米SiC颗粒悬浊液的分散效果较好。因此,试验采用体积比C₂H₆O:H₂O = 2:1 的溶液分散纳米SiC颗粒。

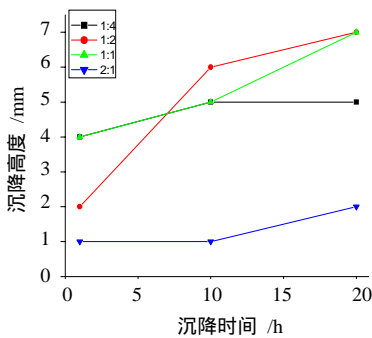


图 1 纳米 SiC 悬浊液沉降高度---时间关系

Fig.1 Relations between sedimentation height and time of nano-SiC suspension solution

2.2.2 Cu 包覆纳米 SiC 复合粉体的制备

在体积比为C₂H₆O:H₂O=2:1 溶液中加入纳米SiC颗粒,超声分散 15 min,形成稳定分散的悬

液,然后按质量比Cu:SiC=60~80 配制CuSO₄溶液。将纳米SiC悬浊液加到CuSO₄溶液中再超声分散 5 min左右,使纳米SiC在溶液中充分分散,得到混合溶液;在磁力搅拌条件下,向混合溶液中缓慢加入Zn粉,并控制质量比(Cu+SiC):Zn=5~7,磁力搅拌 30 min;静置陈化 24 h,过滤,水洗、醇洗各 3 遍;最后在 60~80 的恒温干燥箱中干燥 60 min,得到Cu包覆纳米SiC颗粒的复合粉体。其实验流程见图 2。

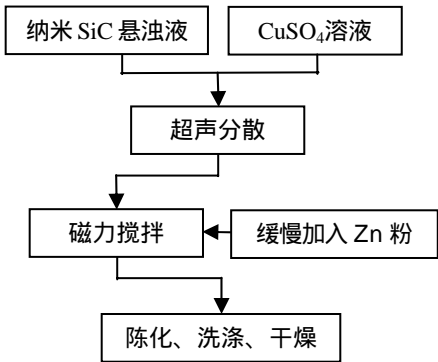


图 2 试验流程图

Fig.2 Flow chart of experimental process

2.3 性能检测

采用扫描电子显微镜(SEM)(QUANTA-200 型,荷兰 PHILIPS 公司生产)观察包覆前后颗粒的形貌,见图 3 和图 4,采用电子能谱仪(EDS)(GENESIS 型,美国 EDAX 公司生产)测定包覆后复合粉体的元素

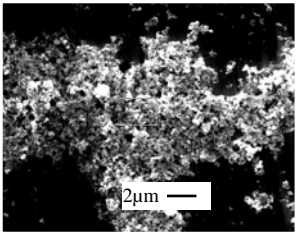


图 3 n-SiC 原始团聚形貌 SEM 照片 × 10000

Fig.3 Morphology of uncoated n-SiC particles under SEM × 10000

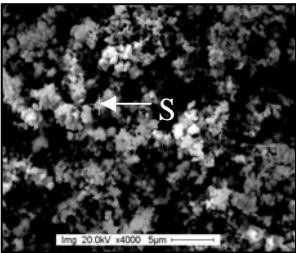


图 4 复合粉体形貌的 SEM 照片

Fig.4 Morphology of composite powders under SEM

分布,结果见图 5;采用 X 射线衍射仪(XRD)(D8 ADVANCE 型,德国 BULUKER 公司生产)分析包覆后的相组成,结果见图 6。

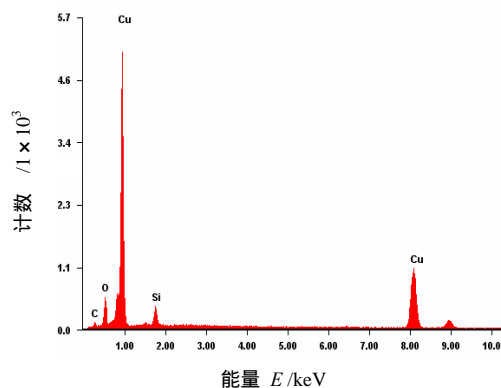


图 5 图 4 中 S 点的 EDS 分析

Fig.5 EDS analysis of the spot S in Fig.4

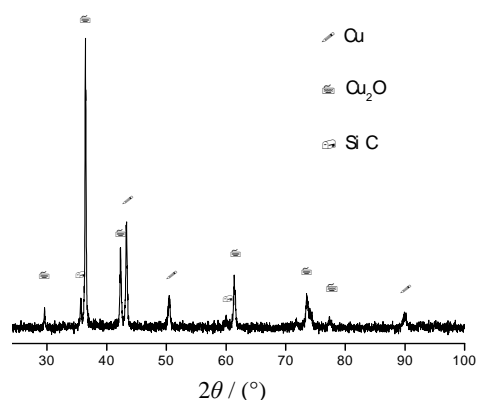


图 6 Cu/n-SiC 复合粉体的 XRD 分析

Fig.6 XRD analysis of composite powders

3 试验结果与分析

3.1 直观观察

使用的原料纳米 SiC 颗粒呈墨绿色,而制得的复合粉体呈现 Cu 的紫红色,说明表面改性后纳米 SiC 颗粒的表面表现出 Cu 的颜色。将复合粉体置入盛有浓 H_2SO_4 的试管中,用酒精灯加热 5 min 后冷却,然后倒入过量的浓 $NH_3 \cdot H_2O$,溶液呈 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的深蓝色,静置后发现,溶液上层仍为深蓝色,试管底部有少量灰色的纳米 SiC 颗粒沉淀。这进一步证明复合粉体是 Cu 和纳米 SiC 颗粒的复合体。为了说明复合粉体不是 Cu 和 SiC 的简单的机械混合,两者是牢固结合在一起的,将复合粉体超声分散在去离子水里,仍然呈紫红色,并且很快沉降下来,沉降层表面没有灰色的纳米 SiC 颗粒薄层;而将纳米 SiC 颗粒超声分散在去离子水里时,由于

纳米 SiC 颗粒对水的润湿性差,部分漂浮在表面,悬浊液呈灰色。如果两者只是简单的机械混合,在超声振动的条件下会分离,并在沉降过程中会因为密度的不同发生分层,两者的颜色差异可以很容易辨认出来,而此处并没有分层,这说明了 Cu 是牢固包覆在纳米 SiC 颗粒表面上的。

3.2 微观形貌及成分分析

图 3 所示为纳米 SiC 颗粒的原始形貌,可以看出,表面改性前纳米 SiC 颗粒团聚非常严重;图 4 所示为表面改性后复合粉体的形貌,可见,复合粉体的颗粒分散均匀,无明显团聚,大部分呈球形。通过对复合粉体中任意一球形颗粒 S 点的 EDS 分析,如图 5,可以看出,该复合粉体颗粒的主要由 Cu、Si、C 和 O 元素组成,其中 $w(Si)$ 和 $w(C)$ 的相对含量很低,分别为 5.22 % 和 9.58 %,Cu 的相对含量最高,这是因为选区 Cu 包覆层较厚,电子探针探测深度有限,也可能是该颗粒中纳米 SiC 的相对含量低造成的。但这正说明纳米 SiC 颗粒被 Cu 完全的包覆了。O 元素相对含量较高,EDS 分析表明达到了 11.82 %,原因是表面的 Cu 包覆层被氧化了,这一点在对复合粉体的 XRD 分析中可以进一步证实。通常情况下,Cu 在室温空气中不易被氧化^[10],然而此反应生成的 Cu 颗粒非常小,部分已经达到了纳米级,而颗粒越小,比表面积就越大,表面能就越高,越容易吸附空气中的 O 造成氧化。

图 6 所示为复合粉体的 XRD 分析结果。可以看出,复合粉体组成相有 Cu、SiC 和 Cu_2O ,其中, Cu_2O 的相对含量最高, SiC 的相对含量最低,这表明纳米 SiC 颗粒表面的 Cu 包覆层较厚,使本来相对含量较低的纳米 SiC 相可供检测的信号更少了。 Cu_2O 相的存在证实了纳米 SiC 颗粒表面包覆的 Cu 在空气中被氧化的事实,实际上,若不对 Cu 包覆层进行处理,氧化是不可避免的,所以,它表明按文中技术对纳米 SiC 颗粒表面改性后的复合粉体应根据需要进行适当的处理。为了减少复合粉体中 Cu_2O 的含量,可以真空干燥,再真空包装或存放在有机溶剂里,也可以在使用前通 H_2 将 Cu_2O 还原为 Cu。

4 结 论

(1) 根据置换反应的原理,将 Cu^{2+} 还原为 Cu 原子,然后 Cu 原子以纳米 SiC 颗粒为核心结晶形核,实现了纳米 SiC 颗粒的表面改性。(下转第 18 页)