

采用化学包裹法制备 MoSi₂/Cu 复合粉体

陈 辉¹, 郭铁明^{1,2}, 马 勤^{1,2}, 邹欣伟¹

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;

(2. 兰州理工大学 有色金属合金省部共建教育部重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 采用化学包裹法制备 MoSi₂/Cu 复合粉体, 研究 MoSi₂/Cu 包裹粉体的物相组成、颗粒形貌及包裹粉体的热稳定性。结果表明: 复合粉体的主要物相组成为 Cu、MoSi₂ 及自发氧化生成的 Cu₂O; 包裹颗粒呈椭圆形的蛋状结构, 包裹层厚度为 150~400 nm, 包裹效果较好; 在氢气炉中于 950 °C 煅烧 1 h 后, 复合粉体主要物相为 Cu 和 MoSi₂, 强化相 MoSi₂ 未与基体 Cu 发生反应。DSC 分析表明: 1 000 °C 以下复合粉体中只有 Cu₂Cl(OH)₃ 和 Cu₂O 的分解反应, 复合粉体具有较好的热稳定性。

关键词: 化学包裹; MoSi₂/Cu; 热稳定性; 复合粉体

中图分类号: TB 333 **文献标识码:** A

MoSi₂/Cu composite powder prepared by chemical coating method

CHEN Hui¹, GUO Tie-ming^{1,2}, MA Qin^{1,2}, ZOU Xin-wei¹

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: MoSi₂/Cu composite powder was prepared by using chemical coating method. The phase composition, morphology and thermal stability of coating powders were investigated. The results show that the main phases in the as-fabricated sample are Cu, MoSi₂ and Cu₂O introduced by spontaneous oxidation reaction. The coated particles have the egg structure. The thickness of coated layer is 150~400 nm and the effect of coating is good. The coated powders were calcined in a hydrogen atmosphere furnace at 950 °C for 1 h, the main phases after heating are Cu and MoSi₂, and there are no reactions between MoSi₂ and Cu. The results of DSC analysis show that there are only decomposition reactions of Cu₂Cl(OH)₃ and Cu₂O in the calcined sample below 1 000 °C. MoSi₂/Cu composite powder has good thermal stability.

Key words: chemical coating; MoSi₂/Cu; thermal stability; composite powder

弥散强化铜材料具有优良的导电导热性能, 较高的强度、耐磨性和优越的高温性能, 是一类具有优良综合性能的新型结构功能一体化材料, 可用于微电子领域、汽车工业及航天航空领域等^[1-6]。但金属铜与增强相之间的热稳定性、润湿性及分散均匀性差是制约弥散强化铜基复合材料应用的主要障碍^[7]。内氧化法制备 Al₂O₃ 弥散强化铜合金具有较好的弥散均匀性和

较高的强度^[8-10], 但却存在工艺复杂^[11]、增强相 Al₂O₃ 导电性差等问题。采用化学包裹法制备复合粉体具有界面洁净、包裹均匀等优点^[12], 是制备弥散强化铜材料有效可行的方法。本文作者选用具有较好导电性和高温性能的金属间化合物 MoSi₂ 作为弥散相^[13-16], 采用化学包裹法制备 MoSi₂/Cu 的复合粉体, 并对粉体的包裹效果及热稳定性进行分析探讨。

基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS061-A25-038); 兰州理工大学特色研究方向梯队资助项目(T200304)

收稿日期: 2008-08-25; **修订日期:** 2008-12-28

通讯作者: 马 勤, 教授, 博士; 电话: 0931-2976094; E-mail: maq@hct.cn

1 实验

原料选用硫酸铜(AR)、稀盐酸(浓度为 30%)和经球磨细化 100 h 的 MoSi_2 粉体(激光粒度分析仪测试其平均粒度为 140 nm), XRD 分析 MoSi_2 粉体球磨过程中未发生相变, 还原剂采用纯度为 99%以上的锌粉, 其平均粒度为 4 μm 。采用去离子水配制溶液。包裹所用的 Cu 微粒是利用 Zn 粉与 CuSO_4 溶液发生置换反应而生成。分别制备试样 A1(酸性环境)及 A2(中性环境)试样, 试样配比为 90%Cu-10% MoSi_2 (质量分数), 工艺流程如图 1 所示。

采用日本理学 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪对所得复合粉末进行相结构的分析, 利用 JSM-6700 型场发射扫描电子显微镜, 结合 EDS 分析, 对包裹粉

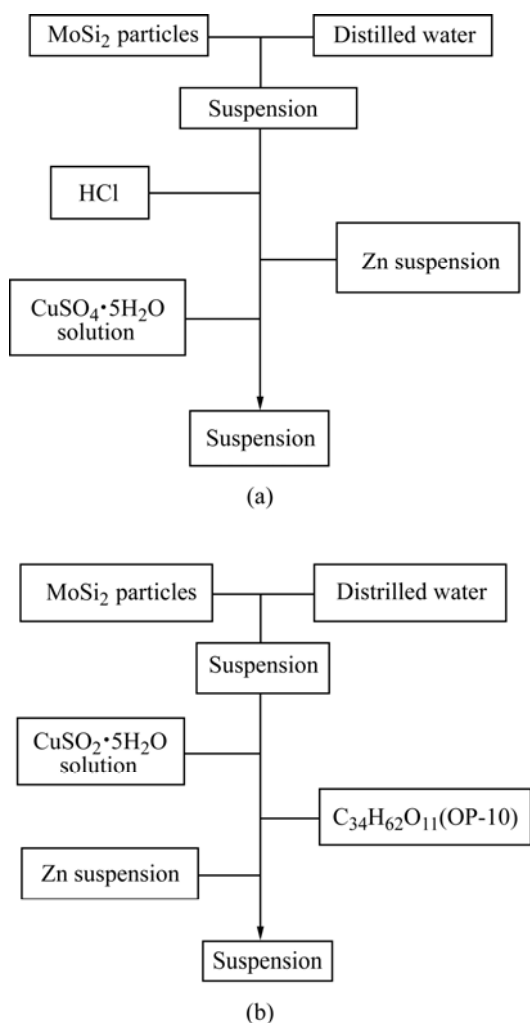


图 1 粉体制备工艺流程

Fig.1 Process flow of particle preparation: (a) In acid solution (sample A1); (b) In neutral solution (sample A2)

末的形貌及包裹效果进行观察, 采用 DSC 并结合 XRD 分析探讨复合粉体的热稳定性。

2 结果与分析

图 2 所示为化学包裹法制备 MoSi_2/Cu 复合粉体的 XRD 谱。结果表明: 复合粉体的物相组成为 Cu_2O 、 MoSi_2 、Cu 和少量 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, 其主要物相为 Cu_2O 。这说明粉体的活性较高, 发生了明显的氧化反应。然而, 实验一直在较低的温度(100 $^\circ\text{C}$ 以下)进行, 在这种温度条件下, Cu 很难被氧化生成 Cu_2O , 这种异常变化可能与析出 Cu 的颗粒大小及结构性能有关。包裹的铜颗粒为纳米尺寸的, 粒径大多小于 100 nm, 且分布均匀, 因此, 具有较高的活性和反应能力, 在常温下能自发氧化成 Cu_2O 。同时, 在试样 A1 中有少量氢氧化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 生成。这是由于 A1 是在酸性条件下制备的, CuSO_4 水解产生 OH^- 离子, 与盐酸中的

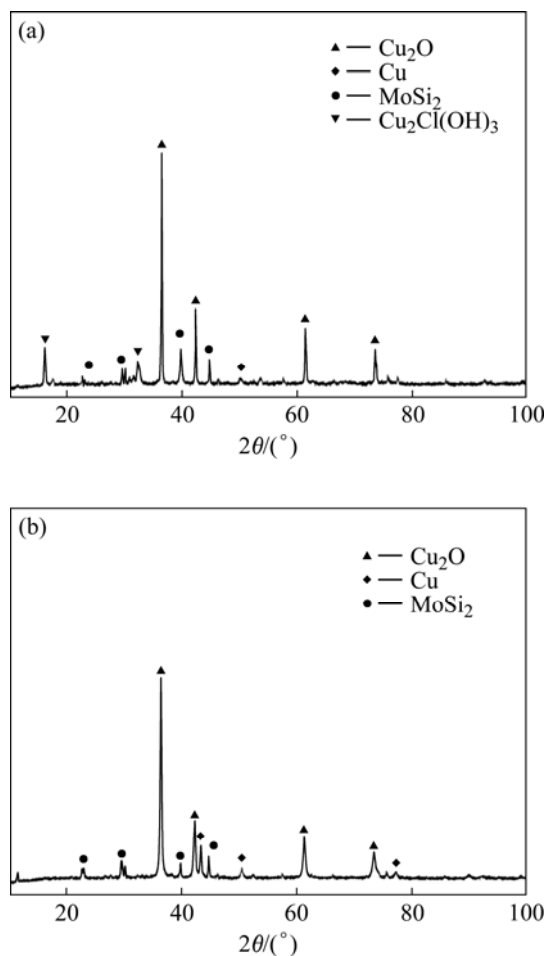


图 2 粉体的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of particles: (a) Sample A1; (b) Sample A2

Cl⁻离子、溶液中的 Cu²⁺离子发生如下反应生成了氧氯化铜:



氧氯化铜(Cu₂Cl(OH)₃)又称为碱式氯化铜,它不溶于水,在清洗过滤时进入复合粉体。在文献[5]中提到,控制溶液pH=1~2,在酸性环境中远离复合粉体的表面电位,有利于防治粉体的团聚,但在本研究中,在酸性环境中复合粉体中有少量氧氯化铜生成,对后续烧结致密性带来不利影响,这在文献[5]中未曾提到。因此,酸性环境制备复合粉体的可行性有待进一步研究。

图3所示为包裹前后实验粉体形貌变化的SEM像。从图3中可看出:MoSi₂/Cu的包裹复合粉体形貌与原始MoSi₂颗粒形貌产生了较大差异,原始MoSi₂颗粒表面较光滑,大小不均匀,形状不规则,棱角分明;而包裹后颗粒表面粗糙,多呈圆形,没有明显的棱角。在颗粒表面可以看到连续分布的细小吸附颗粒,颗粒尺寸为20~30 nm,均匀分布在MoSi₂颗粒表面。从图2的物相分析可知,包裹后表面的主要物质为Cu和自发氧化形成的Cu₂O。这表明复合粉体包裹效果较好。

为进一步分析包裹效果,将复合粉体经氢气还原后,采用树脂固化抛光,其形貌如图4所示。图4(a)所示为完整的包裹颗粒,包裹颗粒呈蛋状结构;图4(b)所示为切开的包裹颗粒,由于MoSi₂为硬质相,在抛光过程中易剥落,留下如图所示的蛋状结构。从图4中可看出,铜包裹层的厚度较均匀(在150~400 nm之间),包裹效果较好,但外层包裹的铜粉体与MoSi₂颗粒的结合不够紧密,这与两者的润湿性有关。图5所示为试样A2包裹颗粒的EDS谱。图5也进一步说明,包裹颗粒由Cu和MoSi₂颗粒组成,包裹效果较好。

图6所示为实验粉体在加热过程中的DSC曲线。

由图6可看出,随着温度升高,试样的DSC曲线相应地发生了变化,其中热重曲线一直呈下降趋势,即样品质量一直减少。其中样品A1分别在228.9~278.5 °C之间和404.1~417.5 °C之间出现了吸热峰,峰面积分别为-97.09 J/g和-7.45 J/g,同时在第一个峰位处伴随着明显的质量损失现象,质量减少约3.13%,这是典型的分解反应,结合样品A1的XRD曲线,此处应为氧氯化铜(CuCl·3Cu(OH)₂·xH₂O)发生了分解反应。在2号吸热峰位置,没有明显的质量损失,判断此处应为部分Cu₂O与吸附的O反应生成了CuO。在829.7~873.2 °C也出现了吸热峰,其峰面积为-90.23 J/g,对应的热重曲线显示存在质量损失现象,质量减少17.18%,判断这是Cu₂O发生高温分解反应,其反应如下:



尽管XRD分析结果显示,原始的MoSi₂/Cu包裹粉体中没有CuO(在XRD检测的范围内),在加热的过程中,CuO可以通过Cu₂O与吸附的O₂发生反应生成,其反应如下:



对比分析试样A1和A2的DSC曲线,A2的DSC曲线更趋于平缓,出现的峰也少,只是在862~884 °C区间出现了一个峰。结合试样A1和A2的XRD谱可以看出:试样A2中明显少了氧氯化铜,这很好地解释了试样A2只出现了一个峰的原因。在试样A2中Cu的衍射峰强度有所增强,Cu₂O的衍射峰强度有所降低,即试样A2中Cu₂O的含量下降。对应热重曲线,试样A1质量减少17.18%,而试样A2减少12.4%,这说明Cu₂O高温分解时放出的O₂量有所减少。

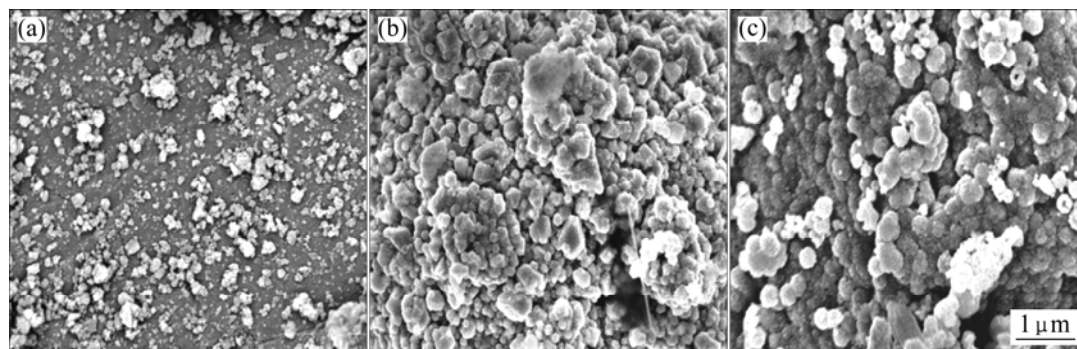


图3 包裹前后粉体形貌变化的SEM像

Fig.3 SEM images of particles before and after coating: (a) MoSi₂ particles; (b) Sample A1; (c) Sample A2

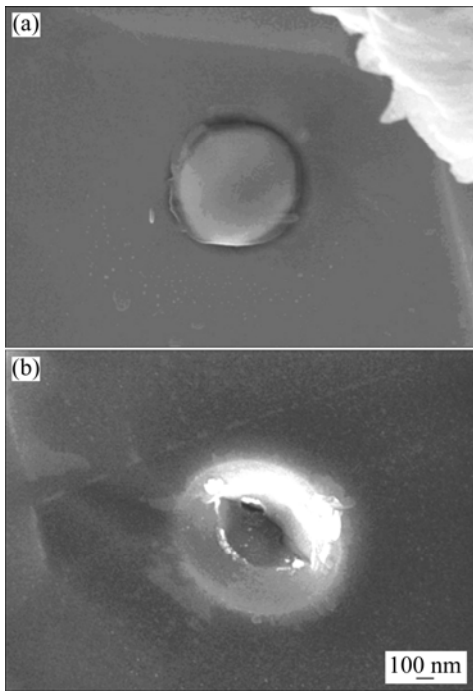


图4 试样A2包裹颗粒的SEM像
Fig.4 SEM images of coating particles of sample A2: (a) Whole package particle; (b) Dissected package particle

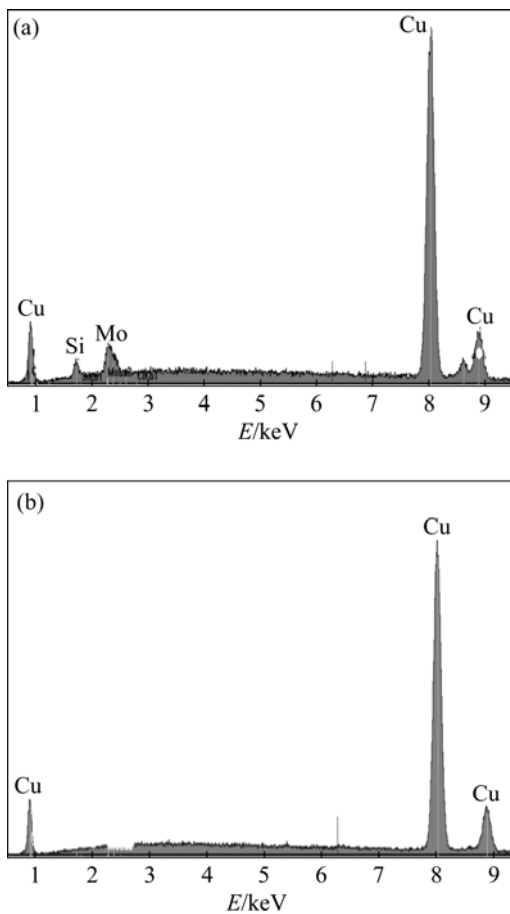


图5 试样A2包裹颗粒的EDS谱
Fig.5 EDS patterns of coating particles of sample A2: (a) Whole package particle; (b) Dissected package particle

为验证复合粉体的高温稳定性,将同时含有 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 的 A1 试样在氢气气氛中 950°C 煅烧 1 h, 煅烧后粉体的 XRD 谱如图 7 所示。由图 7 可看出, 粉体主要物相为 Cu 和 MoSi_2 , MoSi_2 未与 Cu 发

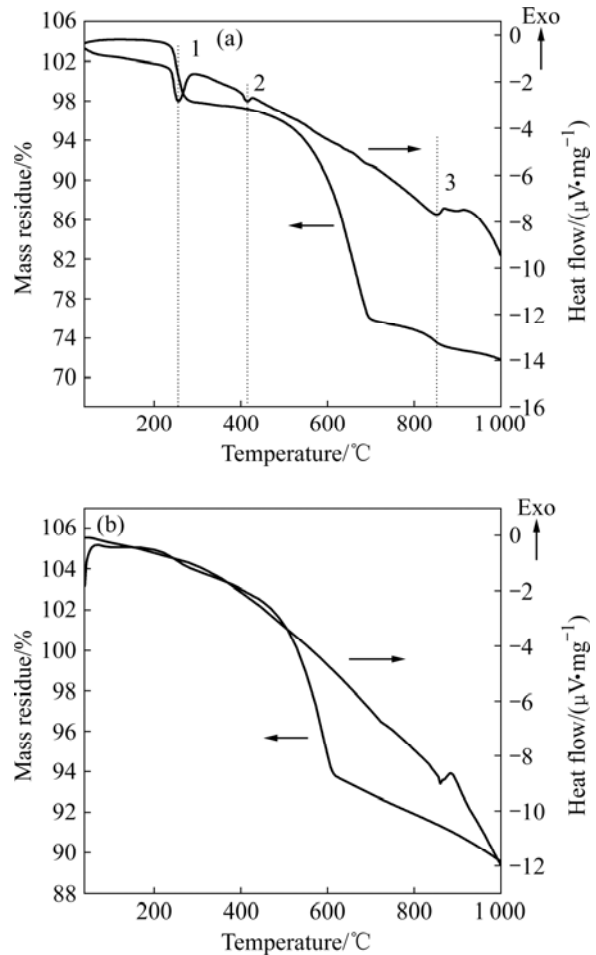


图6 粉体的DSC曲线
Fig.6 DSC curves of powders: (a) Sample A1; (b) Sample A2

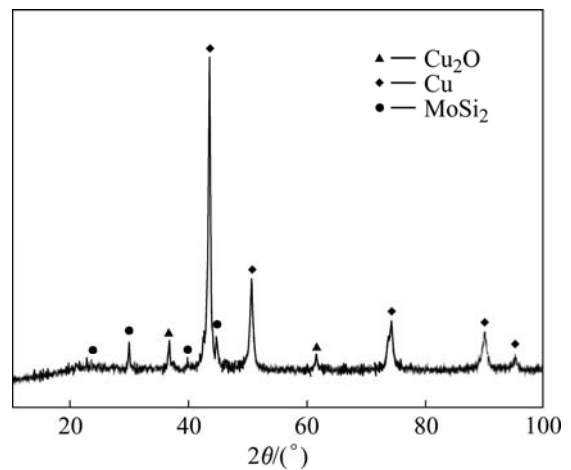


图7 粉体A1经 950°C 煅烧1h后的XRD谱
Fig.7 XRD pattern of particles A1 after sintering 1 h at 950°C

生反应,说明粉体有较好的高温稳定性。但粉体中仍有少量 Cu₂O 存在,仍是自发氧化的结果,如何防止包裹 Cu 粉的氧化有待进一步研究。

由以上分析可知,在复合粉体中 MoSi₂ 未发生任何反应(在检测范围内)。化学包裹法制备的复合粉体中存在自发氧化生成的 Cu₂O 以及在酸性条件下由纳米 Cu 粉与盐酸作用生成的 Cu₂Cl(OH)₃,在加热过程中发生分解反应,除此之外未有其它反应发生,因而复合粉体具有很好的热稳定性。

3 结论

1) 以具有优良导电和导热性能的金属硅化物 MoSi₂ 作为强化相,化学包裹法制备 MoSi₂/Cu 复合粉体,主要物相为 Cu、MoSi₂ 及自发氧化生成的 Cu₂O。

2) 包裹颗粒呈蛋状结构,包裹层厚度为 150~400 nm,包裹效果较好。

3) 在氢气炉中于 950 °C 高温煅烧后,复合粉体中 MoSi₂ 未与 Cu 发生反应。DSC 分析表明:在 1 000 °C 以下,复合粉体中只有 Cu₂Cl(OH)₃ 和 Cu₂O 的分解反应,复合粉体具有较好的热稳定性。

REFERENCES

- [1] 贾燕民,丁秉钧. 制备弥散强化铜的新工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(2): 141-143.
JIA Yan-min, DING Bing-jun. An innovative technology for manufacturing dispersion-strengthened copper[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2000, 29(2): 141-143.
- [2] 程建奕,汪明朴,李周,郭明星,曹先杰. Cu-Al₂O₃ 纳米弥散强化铜合金的短流程制备工艺及性能[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(2): 127-134.
CHENG Jian-yi, WANG Ming-pu, LI Zhou, GUO Ming-xing, CAO Xian-jie. A brief manufacturing process and properties of nano-sized Al₂O₃ dispersion strengthened copper alloy[J]. Materials Science & Technology, 2005, 13(2): 127-134.
- [3] TIAN Bao-hong, LIU Ping, SONG Ke-xing, LI Yan. Microstructure and properties at elevated temperature of a nano-Al₂O₃ particles dispersion-strengthened copper base composite[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 435/436: 705-710.
- [4] 郭明星,汪明朴,李周,曹玲飞,程建奕. 原位复合法制备纳米粒子弥散强化铜合金研究进展[J]. 机械工程材料, 2005, 29(4): 1-3.
GUO Ming-xing, WANG Ming-pu, LI Zhou, CAO Ling-fei, CHENG Jian-yi. Progress in research of nanoparticle dispersion strengthened copper alloys[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2005, 29(4): 1-3.
- [5] JOANNA G. Heat-resistant dispersion-strengthened copper alloys[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1992, 1(1): 113-121.
- [6] 贾淑果,刘平,郑茂盛,任凤章,田保红,周根树. 铜合金固溶强化的电子理论研究[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(8): 1522-1526.
JIA Shu-guo, LIU Ping, ZHENG Mao-sheng, REN Feng-zhang, TIAN Bao-hong, ZHOU Gen-shu. Explanation based on electron theory for solid solution strengthening in copper alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(8): 1522-1526.
- [7] 王海龙,张锐,王西科. Cu 包裹 SiC 复合粉体工艺的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(4): 398-401.
WANG Hai-long, ZHANG Rui, WANG Xi-ke. Preparation of Cu/SiC composite particles by coating method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(4): 398-401.
- [8] MICHAL B, IVAN J, KOVAC L. Influence of particles in Cu-Al₂O₃ system on fracture mechanism[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 319/321: 667-670.
- [9] MOTTA M S, JENA P K, BROCCHI E A. Characterization of Cu-Al₂O₃ nano-scale composites synthesized by in situ reduction[J]. Mater Sci Eng C, 2001, 15(1/2): 175-177.
- [10] SONG Ke-xing, XING Jian-dong, DONG Qi-ming, LIU Ping. Optimization of the processing parameters during internal oxidation of Cu-Al alloy powders using an artificial neural network[J]. Materials and Design, 2005, 26: 337-341.
- [11] 张运,武建军,李国彬,申玉田,雷迁权. 铜铝合金的内氧化[J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(2): 91-95.
ZHANG Yun, WU Jian-guo, LI Guo-bin, SHEN Yu-tian, LEI Qian-quan. The internal oxidation of copper-aluminum alloy[J]. Materials Science & Technology, 1999, 7(2): 91-95.
- [12] DAI Hong-bin, LI Hong-xi, WANG Fu-hui. An alternative process for the preparation of Cu-coated mica-composite powder[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 2859-2866.
- [13] ZAKERI M, YAZDANI R, ENAYATI M H, RAHIMPOUR M R. Synthesis of nanocrystalline MoSi₂ by mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 403: 258-261.
- [14] MA Qin, YAN Bing-jun, KANG Mo-kuang. Development and applications of metal silicides[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1999, 28(1): 10-13.
- [15] VASUDEVAN A K, PETROVIC J J. Comparative overview of molybdenum disilicide composites[J]. Mater Sci Eng A, 1992, 155(1/2): 1-17.
- [16] PETROVIC J J. Toughening strategies for MoSi₂-based high-temperature structural silicides[J]. Intermetallics, 2000, 8(9/11): 1175-1182.

(编辑 李艳红)