

高能球磨 Si 还原 CuO 的固态还原反应^①

席生岐 周敬恩 张东文 王笑天

(西安交通大学材料学院, 西安 710049)

摘要 通过对 Si 和 CuO 粉末进行高能球磨制备了 Cu 和 SiO₂ 的复合材料。表明了一般条件下难以进行的固态还原反应, 在球磨时可以发生; 还原产物为纳米级的 Cu 和非晶的 SiO₂, 还原反应的进程有赖于高能球磨的条件; 利用高能球磨可以直接制备纳米级氧化物-金属复合材料。

关键词 高能球磨 固态还原反应 纳米复合材料

高能球磨工艺最初主要用于制备超细氧化物弥散强化的高温合金(ODS)^[1]。自 1983 年 Koch 等人用该工艺制备出 NiNb 非晶合金^[2]后, 高能球磨作为制备各种亚稳材料的新工艺, 受到材料科学和工程界的日益重视。近年来, 通过对该工艺的深入研究, 开发出许多新的应用领域^[3, 4], 除用于制备非晶合金外, 还用于制备纳米晶材料。

最新的进展则是将其用于室温下较难进行的固态还原反应^[5], 亦即利用高能球磨化学还原产生的原位纳米级氧化物来直接强化所还原的金属。

本文选择 CuO/Si 还原对研究其高能球磨固态还原反应过程, 为进一步利用该工艺制备新材料做一基础性探索研究。

1 实验过程及方法

将纯度为 99.0% 的 Si 粉和 CuO 粉, 按化学反应式 $\text{Si} + 2\text{CuO} = 2\text{Cu} + \text{SiO}_2$ 、化学计量比、Si 过量 10% 配比混合后, 与磨球一起装入自制的搅拌式球磨机中进行高能球磨。研磨时钢球最高线速度达 2.5 m/s。采用 Ar 气氛保护, 循环水冷却。球料比 C_R 分别为 30:1, 60:1 和 80:1。研磨时间 24 h。

对于 $C_R = 80:1$ 时, 在不同研磨时间取少

量粉末进行 X 射线衍射分析, 以掌握研磨过程的变化。研磨后的粉末分别进行 X 射线衍射、SEM 和 EDAX 分析。

2 结果及讨论

图 1 为 $C_R = 80:1$ 时球磨不同时间粉末的

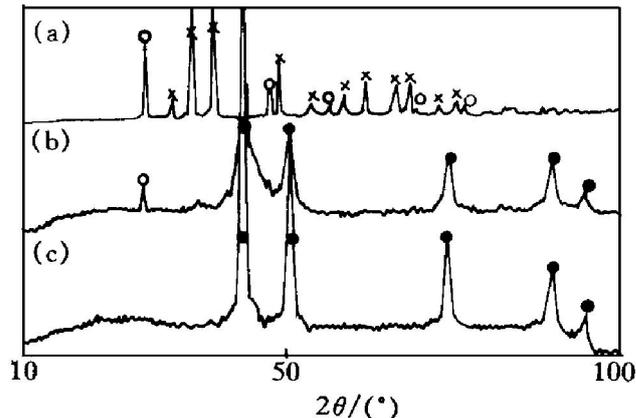


图 1 经不同时间研磨后粉末的 X 射线衍射图谱

(a) — 0 h; (b) — 8 h; (c) — 24 h

● — Cu; ○ — Si; × — CuO

X 射线衍射物相分析图谱。原料 Si 和 CuO 经 8 h 高能球磨, CuO 峰接近全部消失, 产生 Cu 的衍射峰。表明在球磨时 CuO 已被 Si 还原。继续研磨至 24 h, Si 峰也消失, 仅有 Cu 峰。衍射谱上没有晶态 SiO₂ 峰, 但背底升高, 在 $2\theta = 23^\circ$ 左右有一漫散峰, 经鉴定为 SiO₂ 非

① 收稿日期: 1995-05-03; 修回日期: 1995-06-10 席生岐, 男, 32 岁, 博士研究生

晶特征峰,说明原位生成的 SiO₂ 很细小,以非晶形式存在。比较 8 h 与 24 h Cu 峰的宽化程度,表明初还原出的 Cu 很细小,继续研磨还原出的 Cu 晶粒有所长大并逐步变完整。由 X 衍射估算 Cu 的晶粒尺寸在 9~ 15 nm 内。

通过扫描电镜观察的颗粒形貌见图 2(a),它没有明显的细节,但有焊合和折叠层,为一均匀组织。单颗粒内的 Cu、Si 成分线扫描分析

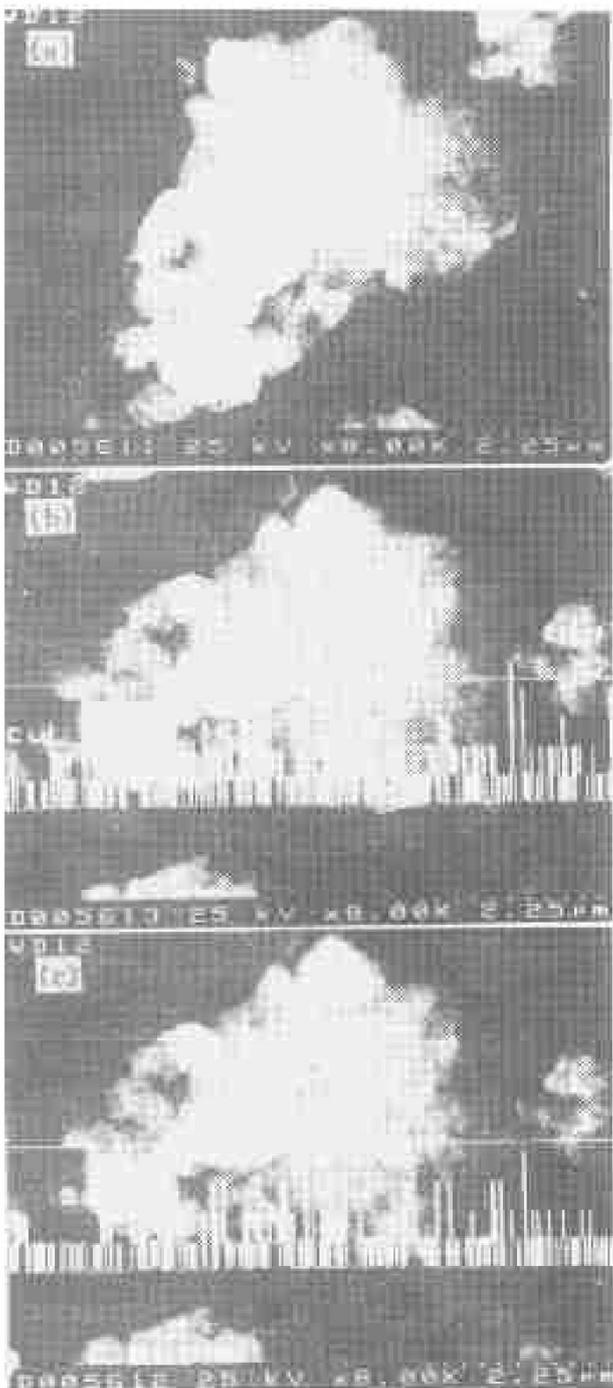


图 2 研磨 24 h 后粉末的 SEM 及 Si、Cu 的 EDAX 图

(a) — SEM; (b) — Cu 线扫描; (c) — Si 线扫描

结果见图 2(b)、(c),表明 SiO₂ 均匀分散在颗粒内。

图 3 为不同球料比下研磨 24h 后粉末的 X 射线衍射图谱。在球料比为 30: 1 时,没有纯 Cu 被还原出来,CuO 向 Cu₂O 转变。球料比增大到 60: 1,时有 Cu 峰出现,但 CuO 未被彻底还原、还有 Cu₂O 峰包。球料比达 80: 1 时,CuO 被完全还原成纳米晶 Cu 和原位非晶 SiO₂ 共存。

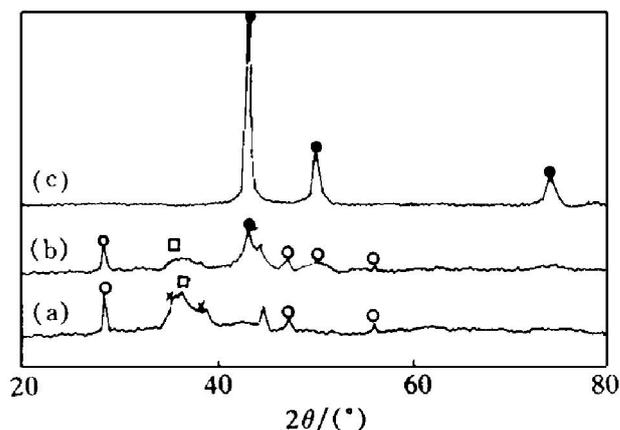


图 3 不同球料比 C_R 下研磨 24 h 后粉末的 X 射线衍射图谱

(a) — C_R= 30: 1; (b) — C_R= 60: 1; (c) — C_R= 80: 1
● — Cu; ○ — Si; × — CuO; □ — Cu₂O

反应 (2CuO + Si = 2Cu + SiO₂) 的 $\Delta H^0 = - 596.4 \text{ kJ/mol} \ll 0$, 有自发进行的趋势。但由于反应物均为固相,一般条件下,接触面积有限,还要克服一定的反应活化能,在较低温度(室温)下,反应物之间较难发生反应。高能球磨时,反应物之间反复焊合细化,接触面积增大,研磨时产生的变形和缺陷使体系能量升高,反应得以发生。

不同球料比下,反应进行程度不同,表明了粉末研磨时受到的单位碰撞能量不同。过低的碰撞能量,使反应物克服不了直接还原的活化能垒,只能分步骤进行,先发生 CuO \rightarrow Cu₂O 转变。到一定碰撞能量,可发生 CuO \rightarrow Cu 反应,但不足以在较短的时间内彻底还原,只有到足够高的单位碰撞能量时,反应才可在较短的时间内彻底还原。这里也与大的球料比下,

形变强、缺陷增多, 导致反应物扩散加快有关。

通常固态反应有一主要障碍, 即随反应进行, 产物层增厚, 反应物被隔离, 反应继续进行取决于反应物通过产物层的扩散过程, 故一般要求高温条件; 而在高能球磨过程中, 产物层也同时被细化, 不再构成反应的障碍, 反应可在室温下达到彻底还原, 如 $C_{R}=80:1$ 、 $t=8\text{h}$ 时, CuO 被完全还原。

高能球磨还原产物为 Cu 和 SiO₂ 的复合颗粒。比较图 1(b) 与 1(c) 及图 2(b) 与 2(c) 可知, 初还原出的产物 Cu 很细小, 衍射峰很宽, 不考虑显微应变按 Scherrer 公式估算的晶粒尺寸较小, 进一步研磨引起衍射峰有细化的趋势。一方面表明可能产物 Cu 晶体进一步完整, 另一方面晶粒尺寸始终在相当细小的纳米级内。这种变化的原因有待进一步研究。

3 结论

(1) 高能球磨可以导致固态 Si 还原 CuO 反应发生。

(2) 还原反应的进程有赖于高能球磨的工艺条件。

(3) 利用高能球磨可直接制备纳米级氧化物-金属复合材料。

参考文献

- 1 Benjamin J S. Metall Trans, 1970, 1: 2943.
- 2 Koch C C *et al.* Appl Phys Lett, 1983, 43: 1017.
- 3 沈同德等. 材料科学与工程, 1993, 11(2): 21.
- 4 沈同德等. 材料科学与工程, 1993, 11(3): 17.
- 5 Schaffer G B, McCormick P G. Materials Forum, 1992, 16: 91.

SOLID-STATE REDUCTION REACTIONS OF CuO BY Si USING HIGH-ENERGY BALL MILLING

Xi Shengqi, Zhou Jingen, Zhang Dongwen, Wang Xiaotian

*School of Materials Science and Engineering,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*

ABSTRACT A composite consisting of Cu and SiO₂ has been prepared with Si and CuO powders by using high-energy ball milling. The results indicated that the solid-state reduction reactions which may not be realized under usual conditions can be carried out through high-energy ball milling. The reduction products were nanometer order Cu and non-crystalline SiO₂, depending upon a favourable high-energy ball milling condition. Therefore nanometer order oxide-metal composites can be prepared directly using high-energy ball milling technique.

Key words high-energy ball milling solid-state reduction reaction nanometer composite

(编辑 赖海辉)