

文章编号:1671-6833(2004)03-0074-03

# SiC/Cu 纳米包裹粉体及其复合材料的制备

张锐<sup>1</sup>, 王海龙<sup>1</sup>, 付元中<sup>1</sup>, 关绍康<sup>1</sup>, 郭景坤<sup>2</sup>

(1. 郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 选用工业生产的 SiC 亚微米粉体, 利用置换反应制备纳米 Cu. 采用直接还原-旋转沉淀工艺制备 SiC/Cu 包裹粉体. 采用气氛烧结获得金属陶瓷复合材料. 分别通过 AES、XRD、SEM 等分析方法对原始 SiC 粉体、包裹复合粉体和烧成样品进行表征. 结果表明: 包裹复合粉体具有“核-壳”结构, 由于 Cu 的自发氧化使得复合粉体中出现 Cu<sub>2</sub>O. 包裹结构中 SiC 颗粒抑制了烧结过程中 Cu 的晶粒生长, 从而使烧结样品呈现纳米结构.

**关键词:** SiC/Cu; 核-壳结构; 金属陶瓷; 复合材料; 纳米结构

**中图分类号:** TB 333

**文献标识码:** A

## 0 引言

陶瓷材料具有硬度高、弹性模量大、耐腐蚀、高温性能稳定等特点, 而材料脆性一直是其致命的弱点. 根据传统观念, 如果在陶瓷体内加入金属材料, 可能既可保证陶瓷材料的强度等优越性能, 又可以利用金属材料的延展性有效提高陶瓷的韧性, 这就是开展陶瓷/金属复合材料研究的基本设想和基本理论依据. 目前, 对金属陶瓷复合材料和金属/陶瓷封接的研究越来越活跃. 金属陶瓷复合材料制备技术作为新型的材料改性方法正逐渐成为材料科学研究的新领域.

SiC/Cu 金属陶瓷复合材料是理想的结构-功能一体化材料, 具有十分广阔的应用领域, 如: ①用作航空航天飞行器材料构架、半导体元件基片、电接触开关、电子封装、继电器、热交换器等材料; ②用作焊接工业中电阻焊、电弧焊等电极材料. 满足高强度、高导热、高导电、抗电弧腐蚀以及高电流密度等使用条件的要求; ③用作机械动力传输构件中的轴承材料, 承受高温、高载荷. 如高耐磨刹车片、内燃机活塞、高温挺柱、拉丝模、喷嘴齿轮、传动轮、摩擦轮、发动机叶轮等.

根据以色列科学家 Pelleg<sup>[1]</sup> 于 1996 年的报道, “尽管有很多金属基复合材料的报道, 但此前还没有任何有关 SiC/Cu 复合材料体系的报道”. 美国科学家 Yih<sup>[2]</sup> 等在 1996 年发表的文章中同样

指出“至今没有相关纤维增强 Cu 基复合材料的报道, 不管纤维材料是 SiC 或其它物质”. 这些说明, SiC/Cu 金属陶瓷复合材料体系的研究是近几年的研究成果. 对已公开的研究进行分析发现, 对于 SiC/Cu 金属陶瓷复合材料的研究多集中在对 SiC 纤维或晶须增强 Cu 复合材料; 对颗粒增强的研究较少. 我国对 SiC/Cu 复合材料的研究仍处于起步阶段, 还没有系统的研究报导. 该领域发展比较缓慢的主要原因在于, 一方面很难实现 Cu 和 SiC 颗粒的均匀分散, 另一方面则与两者之间高温不润湿有关. 制备 SiC/Cu 金属陶瓷复合材料的主要技术难点在于: ①如何改善碳化硅与铜相互间的润湿性及化学相容性. 解决两者之间相互不润湿情况下的结合和均匀、稳定分散. ②如何避免由两者热膨胀不匹配引起的界面热应力, 从而实现致密化烧结. ③如何合理控制 SiC 和 Cu 高温下的反应, 从而既保证界面结合强度, 同时又保持 SiC 的颗粒增强效果.

本文介绍一种新的 SiC/Cu 金属陶瓷复合材料方法, 通过颗粒包裹工艺实现了 SiC、Cu 颗粒的分散均匀性.

## 1 实验过程

选用工业生产的 SiC 亚微米粉体, 平均粒度约 120 nm. 根据置换反应原理获得纳米 Cu 颗粒. 采用直接还原-旋转沉淀工艺方法使 Cu 颗粒包

收稿日期: 2004-05-10; 修订日期: 2004-06-28

基金项目: 国家自然科学基金重大国际合作项目(50220160657)

作者简介: 张锐(1967-), 男, 河南省淮阳县人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事无机非金属材料研究.

裹在SiC 颗粒表面,详细的工艺过程已在其它刊物上报道<sup>[3]</sup>.包裹复合粉体经等静压成型(压力200 MPa),在N<sub>2</sub> 气体保护下烧成,烧成温度1 050 ℃,升温速率约600 ℃/h,保温0.5h.

采用X 射线衍射分析(XRD;D/MAX—2550V,Rigaku Tokyo,Japan)对原始SiC 粉体、包裹复合粉体和烧结样品中的相组成进行分析.SiC 颗粒表面成分状况采用俄歇扫描探针检测(AES;Merclab 2010,VG Scientific Ltd.,England);样品的形貌和显微结构通过场发射扫描电子显微镜观察(SEM;JSM—6700,JEOL Tokyo,Japan).

2 结果与讨论

图1 是原始SiC 粉体的X 射线衍射分析结果.结果表明,原始SiC 是由β 相组成,呈立方结构.根据图2 中所示的AES 检测结果,原始碳化硅粉体表面存在O,说明表面因自发氧化而产生一层SiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>.

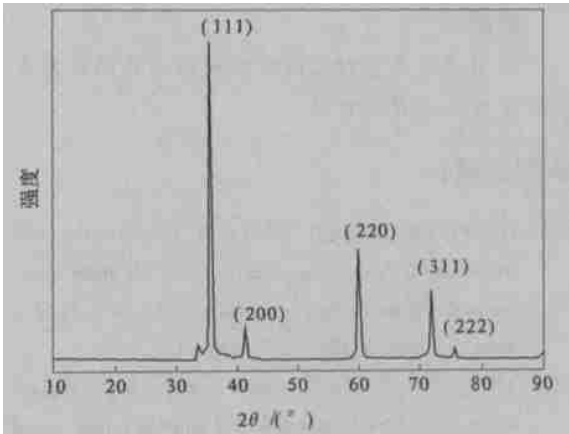


图1 原始SiC 粉体的XRD 分析谱线

Fig.1 XRD patterns of original SiC powders

图3 是包裹复合粉体的XRD 谱线,可以判断,包裹粉体是由Cu、SiC 和Cu<sub>2</sub>O 组成,其中,

Cu<sub>2</sub>O 是在包裹工艺过程中Cu 与溶液中溶解的O<sub>2</sub> 发生原电池反应,出现自发氧化所产生的<sup>[3]</sup>.

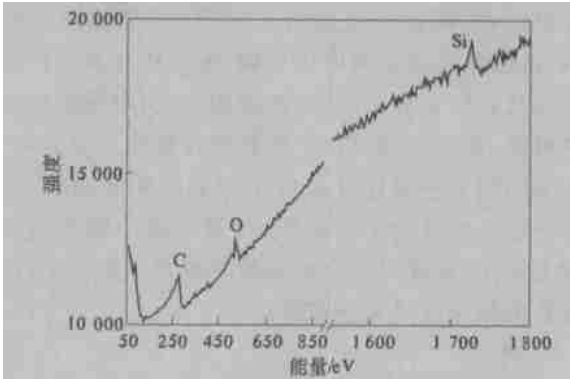


图2 原始SiC 粉体的俄歇扫描微探针AES 谱线

Fig.2 AES profile of original SiC particles

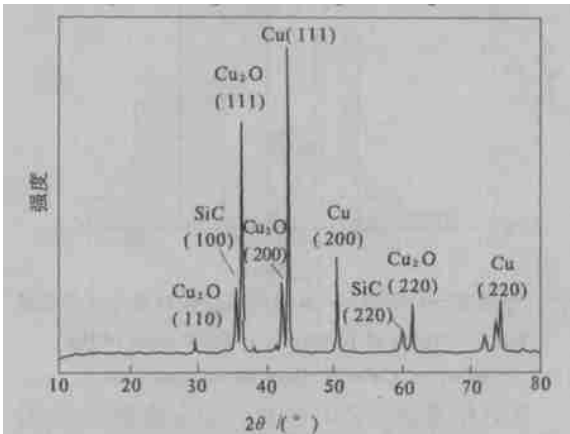
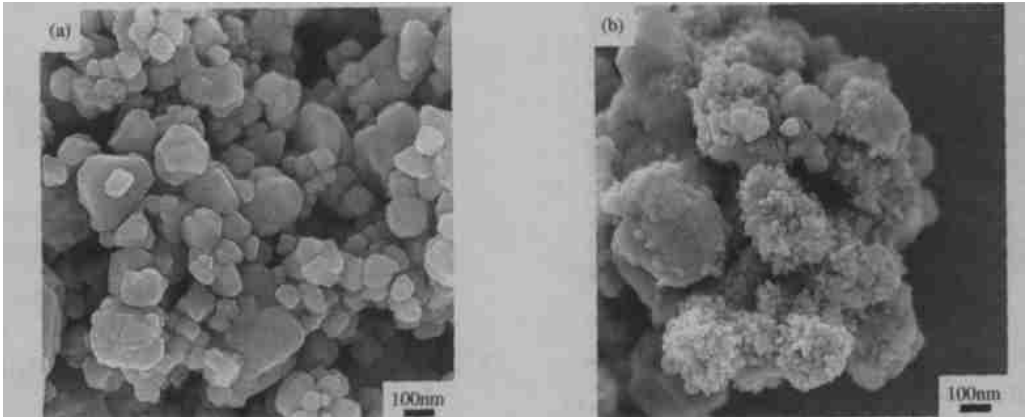


图3 SiC/Cu 复合粉体XRD 谱线

Fig.3 XRD patterns of SiC/Cu composite powders

图4 是原始SiC 粉料和包裹粉体的SEM 照片.显然,原始SiC 颗粒棱角分明,形状不规则,颗粒表面较平滑,如图4(a) 所示.而包裹后的颗粒表面粗糙,所图4(b) 所示,形状接近于球形,没有明显的棱角;况且,颗粒表面可以明显看出连续分布的吸附小颗粒,均匀地粘结分布在SiC 颗粒表面.这种包裹复合粉体具有核-壳结构.



(a) 原始SiC 颗粒SEM 形貌

(b) 包裹复合粉体SEM 形貌

图4 粉体颗粒的SEM 形貌照片

Fig.4 SEM images of (a) original SiC powders; and coated composite particles

采用LEICA QUPS 图像处理分析系统(LEICA Imaging Systems Ltd, Cambridge, England 1997) 对照片中的Cu 颗粒尺寸进行了估算,结果如图 5 所示.该图像处理系统可以直观、粗略地计算颗粒的直径及其尺寸分布.基本步骤为:①根据每个颗粒的衬度,系统自动对各个颗粒进行轮廓边缘分辨;②采用积分法统计计算每个颗粒的实际面积;③根据计算所得的实际面积,计算出每个颗粒的等效直径;④系统对各个颗粒的等效直径进行统计、计算出相应的尺寸分布范围.

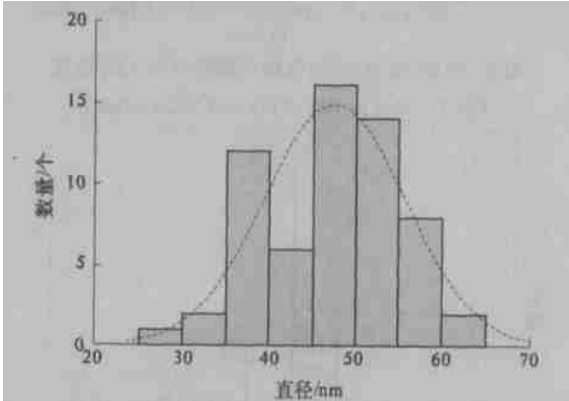


图 5 包裹在SiC 表面的Cu 纳米晶的晶粒尺寸分布曲线  
Fig. 5 Profile of particle size distribution of the adherent Cu crystallites on SiC particles

统计结果表明, SiC 颗粒表面包裹的 Cu 颗粒的平均尺寸约为 47 nm, 最小尺寸约 30 nm, 最大尺寸约 65 nm.

烧成样品的显微结构如图 6 所示.显然,样品表面 Cu 颗粒尺寸小于 100 nm. SiC/Cu 金属陶瓷复合材料呈现纳米结构.

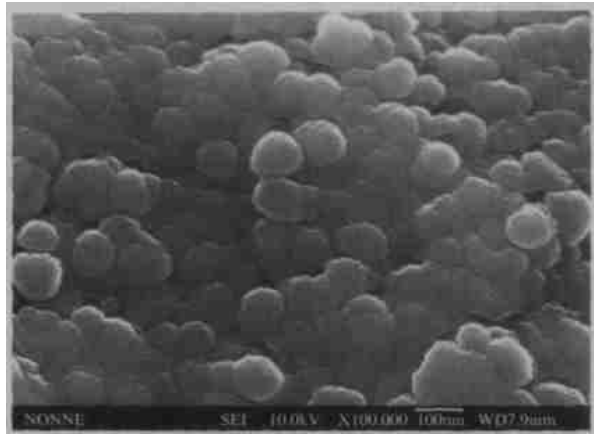


图 6 SiC/Cu 金属陶瓷复合材料表面形貌SEM 照片  
Fig. 6 SEM image of the surface of SiC/Cu composite

根据 Bonevich<sup>[9]</sup> 等提出的晶粒生长理论, 高温下扩散传质主要是通过表面扩散、体扩散和晶

界或晶格扩散来完成.对于纳米尺度的颗粒来讲, 比表面积及表面缺陷浓度都很高, 各种扩散机制都可能促使 Cu 颗粒的生长.然而, 原始复合粉体的基本结构是 Cu 微晶包裹到 SiC 颗粒表面, 因此, 对于 Cu 颗粒来讲, 在高温烧结过程中的扩散传质过程只能是在两维的空间平面内进行, 在颗粒的径向空间范围内, Cu 原子无法穿过核心位置的 SiC 颗粒, 因此, 只能沿颗粒表面部分(不完全)生长. SiC 颗粒此时表现为“钉扎”作用. 原始复合粉体颗粒的包裹结构抑制了 Cu 晶粒的长大过程, 这是 SiC/Cu 包裹复合粉体所具有的特性.

3 结论

通过直接还原-旋转沉淀工艺, 使 SiC/Cu 包裹复合粉体具有“核-壳”结构, 纳米 Cu 晶粒均匀地包裹在 SiC 颗粒表面. 由于 SiC 颗粒的钉扎作用抑制了 Cu 的晶粒生长, 因此使 SiC/Cu 烧成样品仍然呈现纳米结构.

致谢

感谢清华大学新型陶瓷和精细工艺国家重点实验室对本项目的资助.

参考文献:

[ 1 ] PELLEG J S, RUHR M, GANOR M. Control of the reaction at the fibre-matrix interface in a Cu/SiC metal-matrix composite by modifying the matrix with 2.5 wt % Fe[J]. Mater Sci Eng: A, 1996, 212: 139~148.

[ 2 ] YI H P, CHUNG D D L. Silicon carbide whisker-copper-matrix composites fabricated by hot pressing copper-coated whiskers[J]. J Mater Sci, 1996, 31: 399~406.

[ 3 ] ZHANG R, GAO L, GUO J K. Temperature sensitivity of coating copper on nano silicon carbide particles by electrodeposition in a rotation flask[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 166( 1 ): 67~71.

[ 4 ] DELANNAT F, FROYEN L, DERUYTTERE A. Review: the wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites[J]. J Mater Sci, 1987, 22: 1~16.

[ 5 ] ZHANG R, GAO L, GUO J K. Thermodynamic behavior of copper-coated silicon carbide particles during conventional heating and spark plasma sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86( 8 ): 1446~1448.

[ 6 ] BONEVICH J E, MARKS L D. The sintering behavior of ultrafine alumina particles[J]. J Mater Res, 1992, 7( 6 ): 1489~1500.

( 下转第 97 页)

( 1. College of Electric Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou , 450002,China ;2. Nanyang Electric Power Bureau , Nanyang , 473009,China)

**Abstract** : The automation switchover device for the auxiliary power supply has been widely used in power systems to enhance the power supply reliability . Now such devices analog or digital , are still in the isolated component mode . With the analysis of the shortage of the component mode devices the intelligence auxiliary power switchover device is presented in detail in this paper . The proposed device is based on the data resource collected by the SCADA system with full network information considered . This device can arrive at the automation switch on for different types of auxiliary power supply , such as the generator and transformer type , and can also provide monitor for the economic operation of transformers . Therefore , the developed device will enhance the accuracy of device operation , and improve the economy and security for power system operation .

**Key words** power network ; dispatch automatization ; auxiliary power supply ; automation switch on

( 上接第 76 页)

Preparation of SiC/Cu Coated Powders and Cermet Composites

ZHANG Rui <sup>1</sup>, WANG Hai -long <sup>1</sup>, FU Yuan -zhong <sup>1</sup>, GUAN Shao -kang <sup>1</sup>, GUO Jing -kun <sup>2</sup>

( 1.College of Materials Engineering , Zhengzhou University ,Zhengzhou 450002, China ; 2.Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050, China)

**Abstract** : Sub -micron SiC particles are commercially available . Cu nano particles are prepared by a cementation reaction . A reduction rotation precipitation method is used to prepare SiC /Cu coated powders . Compacts are sintered in N<sub>2</sub>at msphere . AES , XRD , SEMtechniques are carried out to characterize original SiC , the coated particles , and the sintered compacts . It is found that a core shell structure is constructed in the coated particles . Cu<sub>2</sub>Ois detected in the coated composite particles due to the instantaneous oxidation of Cu particles . The grain growth of Cu grains during the sintering process is suppressed by the SiC particles . The special coating structure results in the nano structure in the sintered SiC /Cu composites .

**Key words** : SiC /Cu ; coating ; cermet ; composite ; nano structure