

碳纳米管/银氧化锡复合材料的制备及其性能研究

贾璐¹, 刘意春^{1*}, 谢明^{1,2}, 易健宏¹

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650000;

2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650000)

摘要:采用化学镀法和球磨法制备了碳纳米管/银氧化锡复合粉体,并通过压制成形、烧结、复压复烧等粉末冶金工艺流程制备碳纳米管增强银氧化锡复合材料。着重研究了碳纳米管质量分数、粉末冶金工艺参数等对复合材料的致密度、硬度等性能的影响。结果表明,碳纳米管的加入使得粉末压制曲线降低,化学镀制备的复合粉末的烧结性能均优于球磨法所制备的复合粉末,复压复烧后的复合材料的致密度、硬度等性能主要受碳纳米管质量分数、复压压力影响。

关键词:碳纳米管; Ag-SnO₂; 制备工艺; 粉末冶金

中图分类号: TB333; TF124

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0104-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.024

Preparation and properties of carbon nanotube/silver tin oxide composites

JIA Lu¹, LIU Yi-chun^{1*}, XIE Ming^{1,2}, YI Jian-hong¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China;

2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650000, China)

Abstract: The carbon nanotube (CNT)/silver tin oxide composite powders are prepared by electroless plating and ball milling method. The composite powder is then reinforced by powder metallurgy process, such as press forming, sintering, re-pressing and resintering, to prepare carbon nanotube reinforced silver tin oxide composite material. The effects of mass fraction of carbon nanotubes and powder metallurgy process parameters on the density, hardness and other properties of the CNT/silver tin oxide composite materials are studied. The results show that the addition of carbon nanotubes makes the powder pressing curve downward. The sintering properties of composite powders prepared by electroless plating are better than that prepared by ball milling. The density and hardness of the composite powders after re-pressing and resintering are mainly related to the content of carbon nanotube and the pressure of re-pressing process.

Key words: carbon nanotubes; Ag-SnO₂; preparation process; powder metallurgy

AgSnO₂ 电触头材料属于环境友好型材料,是目前最有希望替代有毒银氧化铬(AgCdO)触头的材料。但AgSnO₂电触头材料仍然存在材料的接触电阻较高,材料应用范围较窄等缺陷。

碳纳米管(CNTs)自发现以来以其新颖的结构和优异的性能成为极具应用潜力的一维纳米材料。将CNTs应用于电接触材料领域会具有一些特殊的优点,如CNTs具有良好的导电性和优异的导热能力,其在基体中类似纤维的分布状态,可增加表面的微观粗糙度,改善表面电弧分散性,并可改善复合材料整体的导电导热性能,有利于提升电触头的灭弧性能和抗烧蚀性能^[1-3]。但是碳纳米管像其他纳米

材料一样存在比表面积大,比表面能高,团聚现象很严重,很难在金属基体中均匀分散,且由于其密度较小,在金属基体中容易出现偏析^[1];另一方面碳纳米管表面活性较低,与金属基体的浸润性较差,与金属界面很难形成牢固的界面结合,使其优异的力学性能不能充分发挥。因此,碳纳米管必须进行表面处理,以改善与金属基体的结合^[4-7]。

笔者首先对CNTs进行预处理以激活其活性,再分别采用机械球磨法和化学镀法制备CNTs/AgSnO₂超细复合粉体材料。通过对复合粉体的预烧,再经不同的压力压制成型和烧结,制备碳纳米管/银氧化锡复合块体材料。观察了原始AgSnO₂

收稿日期: 2016-07-25

基金项目: 国家自然科学基金(51301079); 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题(SKL-SPM-201512)

作者简介: 贾璐(1990-),女,硕士,研究方向为金属基复合材料,960253246@qq.com;刘意春(1982-),博士后,副教授,研究方向为金属基表面改性,通讯联系人,450890343@qq.com。

复合粉末和球磨制成的 CNTs/AgSnO₂ 微观形貌,对 2 种制备条件下制备的复合材料的密度、硬度进行了比较,并研究了碳管的质量分数对复合材料密度的影响。

1 实验

1.1 CNTs 的化学处理

取一定量的原始碳纳米管,加入浓硝酸和浓硫酸的混酸中进行净化,将混酸氧化过的碳纳米管加入 10 g/L SnCl₂·H₂O + 40 g/L HCl 溶液中进行敏化处理,然后再放入 0.5 g/L PdCl₂ + 0.25 mL HCl 溶液中活化处理。

1.2 复合材料的制备

化学镀制备:以纳米 SnO₂ 作为化学镀的对象粉体,加入预处理过的 CNTs,先后经粉末预处理,在溶液中的预分散,化学镀银等过程,获得 CNTs 包覆 AgSnO₂ 的复合粉体,化学镀银采用银氨溶液为主盐溶液,以水合肼溶液为还原液。

球磨法制备:将质量分数为 1% 的 CNTs 与预先制备好的 AgSnO₂ 复合粉末放入行星式球磨机,采用无水乙醇作为球磨助剂,球料比为 10:1,球磨 5 h,获得 CNTs/AgSnO₂ 复合粉末。

1.3 复合材料的成型与烧结

将制备的 2 种混合粉末放入真空烧结炉中 700℃ 真空保温 2 h 预烧处理。将预烧后粉末 300 MPa 冷压成形并进行 880℃ 真空烧结 2 h 后,再经 4 种不同压力复压,复烧工艺仍为 880℃ × 2 h。

利用 HV-1000Z 型维氏硬度计测定材料硬度。

利用分度值为 0.1 mg 的 TG328B 分析天平,根据阿基米德原理测定复合材料压坯以及烧结密度,利用 Hitachi SU8020 场发射扫描电子显微镜进行形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 不同的制备工艺对复合材料性能的影响

2.1.1 粉末形貌的分析

化学镀所制备 Ag/SnO₂ 复合粉末的微观形貌如图 1 所示。从图 1 可以看出,复合粉末粒径分布较为均匀,其一次颗粒粒径约为 80 ~ 120 nm,且相邻颗粒之间相互结合或团聚,常规的粉体团聚会对后续粉末冶金制备块体材料的组织分散均匀性造成不利影响,但如果初始复合粉是核-壳状的包覆结构,即使复合粉之间呈粘连或部分团聚,对分散性的不利影响也不会太大,这正是采用包覆工艺制备复

(上接第 103 页)

2.992 mg/g,与预测值 2.962 mg/g 相比,只存在 0.1% 的偏差,说明该回归方程能较真实地反映各因素对总生物碱提取率的影响,可用于该工艺的优化。

表 4 最优工艺验证结果

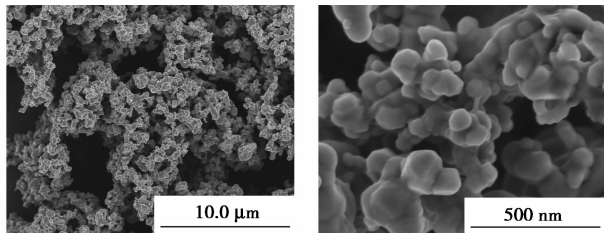
项目	实验值/(mg·g ⁻¹)			平均值/ (mg·g ⁻¹)	RSD/ %	预测值/ (mg·g ⁻¹)	偏差/ %
	1	2	3				
响应值 R	2.940	3.036	2.999	2.992	1.33	2.962	1.03

3 结论

利用溴甲酚绿离子对萃取-分光光度法对附子甘草提取液中总生物碱进行含量测定。通过单因素试验,选出对总生物碱提取率影响较大的 3 个因素:回流时间、甘草质量、液料比;采用响应面法进行优化,以总生物碱提取率为响应值,得到了附子甘草配伍后总生物碱的回流提取最优工艺条件;在最优工艺条件下进行 3 批验证,验证结果与预测值基本一致。该提取工艺可为附子甘草药对中总生物碱的获取提供参考。

参考文献

- [1] 陈荣昌,孙桂波,张强. 附子及其复方中药的药理作用研究进展[J]. 中草药,2014,45(6):883-888.
- [2] 王律韵,杨洁红,张宇燕,等. 附子与甘草配伍减毒增效的物质基础初探[J]. 中国中医急症,2011,20(2):248-250.
- [3] 王彩云,万龙. 麻黄附子甘草汤的不同配伍方式对其毒性成分的影响[J]. 中国医药指南,2016,14(10):37-38.
- [4] 曾亦斌,张宇燕,杨洁红,等. 优化附子生物碱提取工艺的实验研究[J]. 中国中医急症,2011,20(3):413-414.
- [5] 罗一帆,吴伟康,陈学文,等. 正交试验优化附子生物碱提取条件的实验研究[J]. 中药材,2005,28(12):1109-1111.
- [6] 王健慧,李勇,孙玉柱,等. 均匀设计法提取附子总生物碱的工艺研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(26):15920-15921.
- [7] 邱颖,朱玲,孙晓英. 星点设计-效应面优化法与正交设计和均匀设计的比较及其在药剂研究中的应用[J]. 海峡药学,2011,23(2):18-19.
- [8] 李孝栋,李程勇,杨志琦,等. 酸性染料比色法测定附子理中片中总生物碱含量[J]. 福建中医学院学报,2007,17(6):25-26.
- [9] 丘小惠,何洁. 基于化学组份动态变化的附子配伍甘草煎煮条件研究[J]. 时珍国医国药,2007,18(12):3015-3017.
- [10] 刘萍,王平. 影响中药煎煮质量的因素分析[J]. 湖南中医学院学报,2010,12(5):44-46. ■

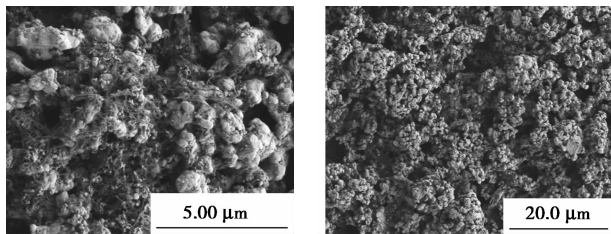


(a) 5 k 倍 (b) 100 k 倍

图 1 化学镀制备 Ag/SnO₂ 复合粉末微观形貌

合粉体的意义之一^[8]。

球磨后的 CNTs/AgSnO₂ 复合粉末的微观形貌如图 2 所示。由图 2 可以看出,经球磨作用后,CNTs 呈网络状分散在 AgSnO₂ 复合粉末之间,部分具有嵌入效果。CNTs/AgSnO₂ 复合粉末的球磨属于延性/脆性球磨体系,球磨过程主要是延性的银组分发生塑性变形、冷焊、卷曲、变形等效应。由于球磨的作用,复合粉末之间因发生了反复的冷焊-破碎-变形等粉末演化过程,部分粉末的颗粒尺寸变得比初始状态更大,约在 0.5 ~ 2.0 μm 的尺度范围,且分散有大量细小的颗粒,这是由于原本呈包覆状的复合颗粒在球磨过程中,其表面的银层发生变形或被破坏,使得 SnO₂ 粒子重新显露出来,并与 CNTs 发生直接的接触。球磨对 CNTs 在复合粉末中的弥散分布是必要的,但带来的包覆层破坏对后续复合材料的结构及性能带来不利影响。



(a) 10 k 倍 (b) 2 k 倍

图 2 球磨制备的 CNTs/AgSnO₂ 复合粉末微观形貌

2.1.2 制备工艺对复合材料的密度以及硬度的影响

2 种制备工艺下的块体材料在相同的烧结工艺后密度、硬度如表 1 所示。

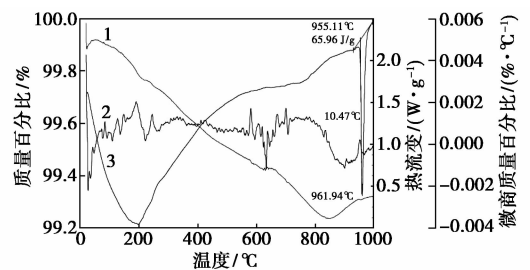
表 1 不同原料粉未经压制烧结及复压复烧的密度、硬度

原料粉末	初压后 密度/ (g·cm ⁻³)	烧后 密度/ (g·cm ⁻³)	复压后 密度/ (g·cm ⁻³)	复烧后 密度/ (g·cm ⁻³)	硬度/ MPa
化学镀复合粉末	8.0276	8.5119	8.8512	8.8999	587.02
球磨 5 h 复合粉末	7.4997	7.4367	8.9328	8.3873	457.66

对于添加了 CNTs 的复合粉末,其经历压制烧结等各阶段处理后的密度均小于以化学镀的复合粉末。对于冷压过程,CNTs 的加入使得压制后的压坯密度减小,究其原因:一方面来自于 CNTs 组分的低密度(比 Ag、SnO₂ 更低);另一方面是因为分散在 AgSnO₂ 粉末间的 CNTs 具有高强度和高模量,对复合粉末的受压变形起阻碍作用,因而其压制性能变差。对于球磨 CNTs/AgSnO₂ 复合粉末压坯在经历烧结以及复烧后其密度变低的现象,这是由于高弹性模量的碳纳米管在压制时产生变形,存在弹性残余应力;在烧结过程中,因加热产生应力松弛,碳纳米管发生回弹,从而导致材料密度下降^[9-10]。且图 2 所示的 CNTs 与 SnO₂ 粒子的直接接触也有可能影响烧结过程中的烧结颈长大及孔隙的缩小,从而导致致密度下降。

2.3 粉末冶金工艺对复合材料密度的影响

由于 SnO₂ 是一种气敏材料,对气体具有吸附效果,且复合粉末尺寸在 80 nm 左右,具有较高的表面能和较好的吸附能力,因而复合粉末中存在一定量的杂质,这对粉末的压制烧结性能产生不利的影响,因而需考虑复合粉末在压制烧结前的预处理工艺。CNTs/AgSnO₂ 复合粉末的差热-热重曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出,在 950℃ 左右出现的放热峰对应于银的熔化温度,而从室温到银的熔点温度区间内一直有失重现象,并在 600℃ 出现平台,这是由于化学镀所得 Ag 颗粒很细,对镀液中的物质具有较强的吸附能力,尤其是银氨络和物在加热过程中形成 NH₃ 和 H₂,结果导致失重。根据热重分析结果,后续实验需要对复合粉末进行 650℃ × 2 h 的保温预烧,以去除质量分数约 0.6% 的吸附杂质,虽然后续温度区间仍有失重,但量已较少,通过选择合理的烧结温度和工艺,可避免杂质对烧结的阻碍作用。



1—热重曲线;2—微焓热重曲线;3—热流曲线

图 3 CNTs/AgSnO₂ 复合粉末的差热-热重曲线

化学镀粉末经不同复压压力烧结密度及硬度变

化如表2所示。

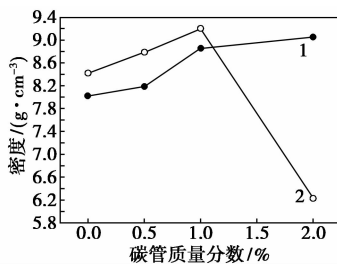
表2 化学镀粉未经不同复压压力烧结密度及硬度变化

复压压力(保压5 min)P/MPa	500	700	900	1500
烧结密度/(g·cm ⁻³)	8.8995	9.0502	9.2303	9.0493
硬度/MPa	587.02	581.14	621.32	651.70

由表2可以看出,随着复压压力的增大,材料的硬度也随之增大,这是由于CNTs与基体间热膨胀系数不同而产生高密度位错所致,大量细小的CNTs分布于基体也使复合材料具有较大的变形抗力,同时材料的烧结密度也逐渐增大,在复压压力为900 MPa时,相对密度达到最大值;继续增加压力,复合材料的密度略有下降。复压可以降低复合材料的孔隙率,提高相对密度,从而提高复合材料的硬度,但复压压力过大会导致碳纳米管因应力集中而破碎,长径比减小,使碳纳米管的作用不能发挥^[11-13]。

2.4 碳管质量分数对化学镀复合材料密度的影响

不同质量分数碳管的复合粉体压坯密度及烧结密度变化情况如图4所示。



1—压坯密度;2—烧结密度

图4 不同质量分数碳管的复合粉体压坯密度及烧结密度变化曲线

由图4可以看出,在碳管质量分数小于1%时,压坯密度和烧结密度均随碳管的质量分数的增加而增加;当碳管的质量分数超过1%时,压坯密度继续增加,而烧结密度却急剧下降。碳纳米管质量分数较低时,材料的密度随碳管质量分数的增加而增加,能较好的发挥增强作用,究其原因:一方面由于碳纳米管的质量分数过高,银氧化锡不能充分分散碳纳米管,导致碳纳米管互相缠结,这种团聚对复合材料的密度的影响超过了碳纳米管的增强效果,密度急剧下降;另一方面是高弹性模量的碳纳米管在压制时产生变形,存在弹性残余应力,在烧结过程中,因加热产生应力松弛,碳纳米管发生回弹,从而导致材料密度下降。这些因素使得当碳纳米管质量分数过

高时,复合材料的烧结密度减小^[14]。

3 结论

(1)采用化学镀法制备的复合粉体材料密度和硬度均优于球磨法。

(2)预烧粉末可以减少气体杂质干扰,复压可以显著提高复合材料密度、硬度。但复压压力过大会导致碳纳米管因应力集中而破碎,碳纳米管长径比下降,复合材料密度下降。

(3)当碳纳米管质量分数小于1%时,随碳纳米管质量分数的增加,复合材料压坯以及烧结密度均增加;当碳纳米管质量分数大于1%时,碳纳米管在晶界上团聚,在烧结时加热产生应力松弛,碳纳米管发生回弹,从而导致材料密度下降。

参考文献

- [1] 谢明,王松,付作鑫,等. AgSnO₂ 电接触材料研究概述[J]. 电工材料,2013,(2):36-39.
- [2] 刘意春,谢明,张家敏,等. 银氧化锡电接触材料的制备方法概述[J]. 材料导报,2013,27(10):60-64.
- [3] Laha T, Chen Y, Lahiri D, et al. Tensile properties of carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite fabricated by plasma spray forming[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(5):589-594.
- [4] Mittal G, Dhand V, Rhee K Y, et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21:11-25.
- [5] Ajayan P M, Tour J M. Materials science: Nanotube composites[J]. Nature, 2007, 447(7148):1066-1068.
- [6] 王裕超. 金属基碳纳米管(碳纳米纤维)电接触复合电镀层的制备及表征[D]. 上海:上海交通大学,2007.
- [7] 易健宏,鲍端,李才巨,等. 碳纳米管增强Cu和Al基复合材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5):1209-1219.
- [8] 王娟. 载流条件下CNTs-Ag-C电接触材料滑动摩擦磨损性能研究[D]. 安徽:合肥工业大学,2009.
- [9] 余海峰. 新型AgC电接触材料制备及其性能研究[D]. 上海:上海大学,2005.
- [10] Liu Y, Dai L, Tong Z, et al. A study on the uniformity of silver coatings on nanometer SnO₂ particles through chemical plating[J]. Int J Materials and Product Technology, 2005, 43(10):22-25.
- [11] 凤仪,袁海龙,张敏. 碳纳米管-银复合材料的制备工艺和电导率[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9):1451-1455.
- [12] 许世娇,等. 高能球磨法制备的碳纳米管增强铝基复合材料的微观组织和力学性能[J]. 金属学报, 2012, 48(7):882-888.
- [13] 陈小华,张高明,李宏健,等. 碳纳米管的化学镀银及SEM研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 1999, 26(6):14-17, 56.
- [14] Wagner H D, Fetdman L. Stress. Induced fragment-adenol multi wall carbon nano tubes in polymer matrix[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(2):188-190. ■