

导电性超细铜粉制备方法研究

王青锋, 刘祥萱, 王煊军

(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

[摘要] 利用自制抗氧化剂对已氧化超细铜粉表面改性, 研究了氧化层去除工艺, 分析了抗氧化剂浓度和制备温度对处理结果的影响, 确定最佳工艺是以5%稀硫酸作为酸洗剂, 抗氧化剂浓度为1%, 反应温度为60℃。试验发现铜粉红外反射谱图中有抗氧化剂特征峰, 推测抗氧化剂通过化学键和作用在铜粉表面生成一层厚度适中的保护膜, 抑制铜粉氧化, 但并不影响导电性。

[关键词] 超细铜粉; 抗氧化; 导电性

[中图分类号] TQ630; TB44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0045-03

Study on Preparation Technique of Conductive Ultrafine Copper Powder

WANG Qing-feng, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun

(The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China)

[Abstract] The oxidized copper powder was packed by homemade anti-oxidant. The technique for removing the oxides was studied, the influences of anti-oxidant's concentration and reactive temperature were discussed. The outcomes show that the acid is 5% H_2SO_4 , the concentration of anti-oxidant is 1%, the temperature is 60℃. The result analyzed by FTIR indicates that there are characteristic peaks of anti-oxidant in the powder's IR spectrum. It presumes that the surface is packed by anti-oxidant, which forms protective film on the powder's surface, prevents the surface from environment, but it doesn't affect the conductivity.

[Key words] Ultrafine copper powder; Oxidation resistance; Conductivity

0 引言

众所周知, 金属铜粉以其优异的导电性能而广泛应用于电子学和微电子领域。但是超细铜粉在空气中极易氧化, 所以抗氧化技术是超细铜粉应用研究的瓶颈。目前, 超细铜粉抗氧化技术主要有: 表面镀覆惰性金属, 如银、镍等; 表面包覆有机物, 如偶联剂、脂肪烃等。这些方法中, 有的工艺复杂, 有的抗氧化性好而导电性不高。本文采用自制的抗氧化剂处理已氧化黑铜粉, 得到了两种性能俱佳的超细铜粉。

1 试验部分

1.1 试验原材料

400目铜粉(已氧化变黑, 电阻率为 $1.382 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 氧化量为 55.930mg/g 铜粉), 无水乙醇, 5% 稀硫酸, 自制抗氧化剂。

1.2 铜粉制备工艺

导电性铜粉制备流程如图1所示。

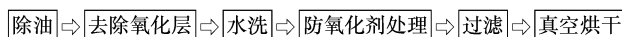


图1 铜粉制备流程图

Figure 1 Flow chart of preparation of copper powder

1.3 性能测定

1.3.1 铜粉氧化量

铜粉氧化量按下式计算:

$$Y = C/m \quad (1)$$

式中, Y 为铜粉氧化量, mg/g 铜粉; C 为 Cu^{2+} 含量, mg; m 为铜粉量, g。

Cu^{2+} 含量 C 按照文献[1]的方法测定: 配制 2.5mg/25ml、2mg/25ml、1mg/25ml、0.5mg/25ml 的工作液, 测吸光度 A , 并绘制标准曲线(如图2所示), 得到回归方程:

$$A = -0.0022 + 0.1683C (\text{mg}/25\text{ml}), r = 0.9997。$$

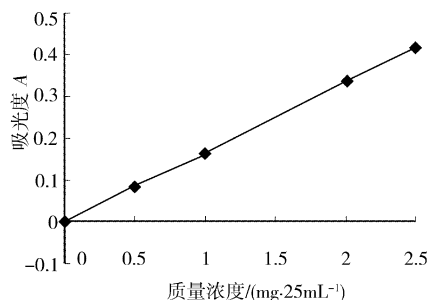


图2 Cu^{2+} 含量标准曲线

Figure 2 Standard curve of Cu^{2+} content

将待测铜粉用一定量5%硫酸溶液浸泡一定时间后, 取一

[收稿日期] 2006-11-07

[作者简介] 王青锋(1982-), 男, 河南郑州人, 在读硕士, 从事纳米材料制备和表面改性研究。

定体积的上层液体按上述方法测 Cu^{2+} 含量,最后算出氧化量。

1.3.2 铜粉电阻率

在 1cm 长的圆柱状玻璃管内将铜粉压实,采用数字式万用表($20 \sim 2 \times 10^6 \Omega$)或 SX1932 型数字式毫欧计测定铜粉的电阻值,按下式计算铜粉体积电阻率^[2]:

$$\rho_v = R_x \pi r^2 / l \quad (2)$$

式中, ρ_v 为体积电阻率, $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; R_x 为所测得的电阻值, Ω ; r 为塑料管的内半径, cm ; l 为塑料管的长度, cm 。

1.3.3 铜粉耐酸碱性

分别用 5% HCl、5% H_2SO_4 、5% NaOH、5% NaCl 浸泡铜粉, 3d 后测浸泡液中 Cu^{2+} 含量, 按式(1)转化为氧化量, 以此衡量铜粉耐酸碱性。

2 结果与讨论

2.1 铜粉前处理工艺

如图 1 所示, 前三个工艺为前处理阶段。本试验着重研究了前处理所用酸、酸洗时间和水洗方式。

2.1.1 酸和酸洗时间

分别用 5% 盐酸和 5% 硫酸洗铜粉, 结果如图 3 所示。

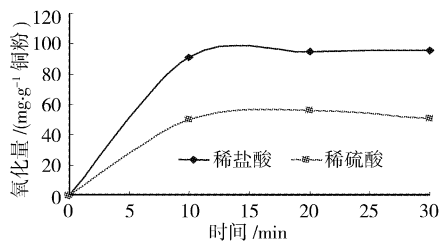
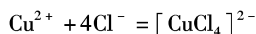
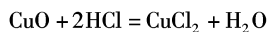
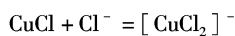
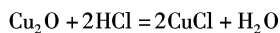


图 3 铜粉初始氧化量

Figure 3 Initial oxide content of copper powder

从图中看到, 铜粉在稀盐酸中的氧化量比在稀硫酸中大。出现这种现象的原因是当 Cl^- 过量时, 它与铜氧化物 Cu_2O 和 CuO 反应生成络合物, 促进了铜粉的氧化, 反应式如下:



试验中发现, 用 5% 盐酸浸泡铜粉 5h 后表层铜粉颜色变暗。所以选择 5% 稀硫酸洗铜粉 30 min 去除氧化层。

2.1.2 水洗方式

酸洗后, 必须用蒸馏水把铜粉表面的酸洗掉, 因为干燥过程中残留的酸会加速铜粉氧化。同时, 还要尽量缩短水洗时间, 因此选用碱中和酸来缩短水洗时间。

2.2 浓度的影响

分别用浓度为 0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1% 和 2% 的抗氧化剂溶液处理铜粉, 得到 1#~6# 样品, 测各样品的氧化量、体积电阻率 (见图 4) 和耐酸碱性 (见表 1)。

从图 4 可以看出, 抗氧化剂浓度太低时铜粉的抗氧化性和导电性都不好, 当达到 1% 以上时, 效果很好但变化不大。

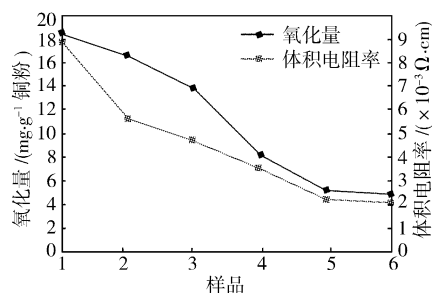


图 4 浓度对氧化量和导电性的影响

Figure 4 Influence of concentration on oxide content and conductivity

2.3 温度的影响

温度对铜粉导电性的影响见图 5。发现如果温度太低, 抗氧化剂不能有效地对铜粉表面改性, 铜粉较容易氧化, 导致体积电阻率较高; 处理温度达到 60℃ 以上后, 铜粉电阻率较低, 而且变化不明显。所以选择处理温度为 60℃, 这样既能节约能源又可以达到满意的效果。

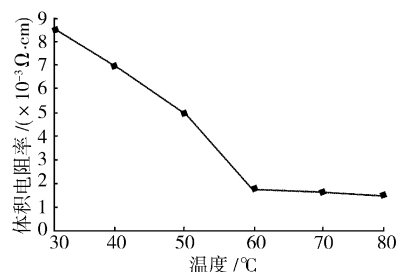


图 5 温度对导电性的影响

Figure 5 Influence of temperature on conductivity

2.4 铜粉耐酸碱性

从表 1 可以看出抗氧化剂浓度越大, 铜粉耐酸碱性越好, 大于 1% 后差别较小。试验发现铜粉亲水性较差, 当加入到这些溶液中时, 铜粉浮于水面上, 轻微震荡后少部分铜粉结块沉在底部。放置 1d 后铜粉分散性有所改善, 2d 后 5% HCl 浸泡液中析出白色不溶物, 而且抗氧化剂浓度愈大, 析出量愈多, 所以选择抗氧化剂的浓度为 1%。

表 1 铜粉浸泡三天后氧化量

Table 1 The oxide content after marinating three days

序号	mg/ g 铜粉			
	5% HCl	5% H_2SO_4	5% NaOH	5% NaCl
1#	184.052	139.994	165.874	75.935
2#	167.677	105.621	126.332	39.263
3#	130.641	60.887	71.520	27.662
4#	113.285	42.306	48.217	18.640
5#	52.376	16.898	21.130	13.945
6#	45.388	15.208	19.537	11.667

2.5 处理前后抗氧化剂紫外光谱

在 270nm 处, 比较包覆前后浓度为 1% 抗氧化剂溶液紫外吸收, 见图 6。由图 6 可见, 包覆前吸光度 $A_0 = 0.5386$, 包覆后 $A = 0.4614$ 。这说明部分抗氧化剂与铜粉结合使浓度变小, 从而使吸光度减小, 经过多次试验发现浓度为 1% 的抗氧化剂可重复使用 6 次。

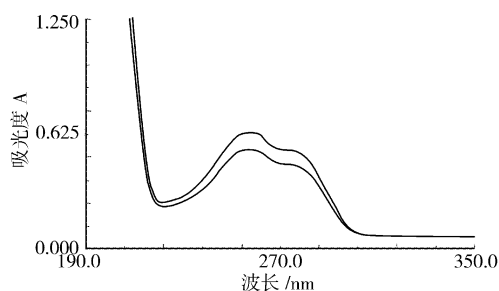


图6 抗氧化剂紫外光谱

Figure 6 Ultraviolet spectrum of anti-oxidant

2.6 处理前后铜粉红外光谱

采用傅立叶红外分析仪,利用镜面反射法测量铜粉处理前后红外光谱,结果见图7。曲线1和曲线2分别是铜粉处理前后的红外反射光谱,曲线3是抗氧化剂红外反射光谱。

如图7所示,经1%抗氧化剂溶液处理后铜粉红外谱图中存在抗氧化剂的特征峰,而且铜粉的亲水性下降。

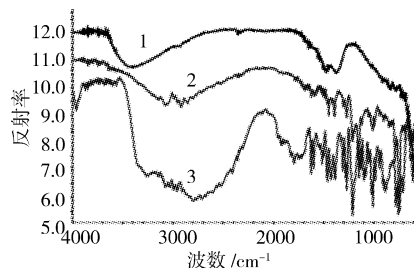


图7 铜粉和抗氧化剂红外光谱

Figure 7 Infrared spectrum of copper powder and anti-oxidant

(上接第44页)

涂层的内聚强度。但过量时则导致孔隙增大,加快裂纹的延伸与扩展。将热膨胀系数大于 ZrO_2 的 Cu 也加入涂层中,可使涂层的热膨胀系数与基体更加匹配。而且,具有良好塑性的金属相 Cu 可在应力下发生塑性形变,使得高应力区域减少。从涂层结合强度的测试结果看,涂层的破坏是从界面和涂层内部开始的,这说明界面间的结合可能已经不再是简单的机械结合。涂层中含有一定量的金属 Cu,而粘接层为金属合金 NiCrAlY,等离子喷涂过程中熔融的 Cu 可能与合金发生了冶金结合,故结合强度大大提高。

表3 复合涂层与单一涂层的结合强度 MPa

Table 3 Bond strength of composite coatings and single coatings (MPa)

涂层	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	平均
复合涂层	40.58	52.09	50.93	46.64	48.37	47.7
单一涂层	37.23	40.91	38.64	36.12	35.88	37.7

3 结论

1) 采用纳米氧化锆,纳米氧化硅,微米级 Cu 粉按照质量比 90:5:5 配比在 TC4 基体上制备出氧化锆热障烧蚀复合涂层。涂层中 SiO_2 呈熔融态填充于氧化锆颗粒之间,Cu 呈不连续分布,有利于在不降低隔热性能的前提下发挥烧蚀作用。

2.7 抗氧化机理

根据试验结果推测,在水溶液中,抗氧化剂分子与铜之间以配位键结合生成一种特殊结构的络合物。该络合物性质稳定,包覆于铜粉表面形成一层很薄的保护膜,可使铜粉表面不易受到外界物质的侵蚀,阻止铜粉发生氧化。且该络合物分子之间可以相互作用,使其分子轨道形成导带,导带与铜的金属轨道间的能级的能量差很小,电子可以在该能级间轻易地穿越,这样便形成一条连续的导电通路,所以处理后的铜粉导电性仍良好。

3 结论

- 1) 选用稀硫酸而不用稀盐酸去除氧化层,因为 Cl^- 会促进铜粉氧化;
- 2) 自制抗氧化剂的处理效果会受到浓度和温度的影响,经过试验发现最佳条件为:浓度为 1%,温度为 $60^\circ C$;
- 3) 耐酸碱性试验发现:铜粉在 5% H_2SO_4 、5% $NaOH$ 和 5% $NaCl$ 溶液介质中具有抗腐蚀性;
- 4) 抗氧化机理是抗氧化剂在铜粉表面形成一层厚度适中的致密的配合物膜,隔绝了铜粉和外界的联系,但不影响铜粉导电性。

[参考文献]

- [1] 黄秀梅,姜旭.铸造铝合金中铜的测定-EDTA 分光光度法[J].辽宁建材,2005,(1):67-68
- [2] 李正莉,刘祥莹,王煊军.导电涂料用铜粉抗氧化处理研究[J].涂料工业,2004,34(1):16-18

2) 在等离子火焰的加热下,涂层表面形成了明显的烧蚀吸热,并产生了较多的孔隙,涂层内部烧蚀材料烧蚀不明显,仅发生液化现象, SiO_2 和 Cu 有呈连续分布的趋势,热障烧蚀进行的热障平均时间为 24.8s,优于单一 PYSZ 热障涂层。

3) SiO_2 和 Cu 两种烧蚀辅料的结合使用,既能保证涂层中烧蚀材料含量的提高,又能使复合涂层具有较高的结合强度,平均值为 47.7MPa。

[参考文献]

- [1] 张玉娟,孙晓峰,金涛,等.大气等离子喷涂 YSZ 纳米热障涂层的微观结构[J].金属学报,2003,39(4):395-398
- [2] 赵英民,刘瑾.高效隔热涂层应用研究[J].宇航材料工艺,2001,3:42-43
- [3] Chen H C, Pfender E, Heberlein J. Plasma-sprayed ZrO_2 thermal barrier coatings doped with an appropriate amount of SiO_2 [J]. Thin Solid Films,1998,315:159-169
- [4] 苏君明,陈林泉,王书贤,等.石墨渗铜喉衬材料的微观结构与抗热震性能[J].固体火箭技术,2003,26(3):58-61
- [5] 大连理工大学无机化学教研室.无机化学(下)[M].大连:高等教育出版社,1995.557
- [6] 陈林泉,王书贤,张胜勇.石墨渗铜喉衬材料烧蚀机理分析[J].固体火箭技术,2004,27(1):57-59
- [7] 江伟辉,周健儿,胡行方,等.烧蚀隔热材料的显微结构研究[J].无机材料学报,2002,17(6):1233-1235