

Cu₂O-Al 体系的化学反应机理*

王武孝 袁森 夏明许 马红萍
(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘要 在对 Cu₂O-Al 体系进行热力学分析的基础上, 测试了 Cu₂O 与 Al 粉末压块在不同介质温度下反应的热分析曲线并对反应后的试样进行了 X 射线衍射分析。结果表明, Cu₂O-Al 体系反应随介质温度升高可分为 3 个不同阶段: 第 1 阶段, 体系温度 $T < 910$ K, 有少量 Al₂O₃ 和 Cu 生成; 第 2 阶段, 体系温度为 $910 \text{ K} \leq T < 1103 \text{ K}$, Cu₂O-Al 体系未发生化学反应; 第 3 阶段, 体系温度为 $1103 \text{ K} \leq T \leq 1373 \text{ K}$, Cu₂O-Al 体系发生化学反应, 其产物为 Cu, Al₂O₃ 及 CuAlO₂。

关键词 Cu₂O-Al 体系, 反应机理, 热爆, Al₂O₃/Cu 复合材料

中图分类号 TG115, TB33

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)04-0403-04

CHEMICAL REACTION MECHANISM OF Cu₂O-Al SYSTEM

WANG Wuxiao, YUAN Sen, XIA Mingxu, MA Hongping
School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048
Correspondent: WANG Wuxiao, engineer, Tel: (029)3226377, Fax: (029)3235545,
E-mail: wangwuxiao@263.net

Manuscript received 2001-07-09, in revised form 2001-10-26

ABSTRACT The reaction behaviour of Cu₂O and Al was analyzed with chemical thermodynamics methods, temperature-time analysis curves were tested and X-ray diffraction was applied to examine reacted products in the specimens fabricated from Cu₂O-Al powder compacts. The results show that the chemical reaction of Cu₂O-Al system includes three different stages: In the first stage, there is a little reacted products of Al₂O₃ and Cu when temperature is lower than 910 K, in the second stage, chemical reaction doesn't occur in the Cu₂O-Al system when $910 \text{ K} \leq T < 1103 \text{ K}$, in the third stage, the reacted products of Cu, Al₂O₃ and CuAlO₂ are formed from 1103 K to 1373 K.

KEY WORDS Cu₂O-Al system, chemical reaction mechanism, thermal explode, Al₂O₃/Cu composite

Al₂O₃/Cu 复合材料是一种具有广泛应用前景的高强、高导电材料。同时, 由于 Al₂O₃ 颗粒的增强, 该材料还有良好的抗磨损能力和抗电弧侵蚀能力^[1]。目前, Al₂O₃/Cu 复合材料已应用在微波管结构材料上, 并希望应用于电阻焊电极头、转换开关、代银触头, 水平连铸结晶器及集成电路引线框架等方面。

目前, 制备 Al₂O₃/Cu 复合材料采用的方法主要有粉末冶金法和内氧化法。美国、日本等发达国家采用喷粉内氧化法进行的开发研究, 其生产成本低, 具体工艺尚属商业机密。国内天津大学等单位采用粉末冶金内氧化以及

热压等手段^[2], 其工艺复杂且成本高。材料的性能与国外同类产品还存在一定差距。本文作者采用在 Cu 液中直接进行内氧化的方法制备该复合材料, 增强相在 Cu 基体中通过形核长大生成, 制备出的复合材料界面结合良好, 性能较为理想。

然而, 在一定条件下向 Cu 液中添加 CuO 和 Al 进行液态内氧化反应时, 由于 CuO 和 Al 反应相当剧烈, 瞬间放出大量热, 而又来不及通过周围介质向外传出, 使体系温度骤然升高, 周围气体急剧膨胀而发生热爆^[3]。热爆现象可引起液体向外飞溅, 导致内氧化工艺失败, 甚至对设备造成损坏, 已成为内氧化工艺制备 Al₂O₃/Cu 复合材料的一个限制环节。为了找到一种新的体系替代 CuO-Al 以防止或减轻热爆的产生, 本工作分析了 Cu₂O-Al 体系的化学反应机理, 实验研究该体系是否会产生热爆现象。在此基础上, 通过向 Cu 液中添加 Cu₂O 和 Al 压块, 经内氧化反应生成 Al₂O₃/Cu 复合材料。

* 陕西省自然科学基金 99C'21 以及陕西省教委专项科学基金 99JK225 资助项目

收到初稿日期: 2001-07-09, 收到修改稿日期: 2001-10-26
作者简介: 王武孝, 男, 1966 年生, 工程师, 博士生

1 实验方法

实验所用的原材料为: 化学纯 Cu_2O 粉 ($\geq 90.0\%$), 粒径为 $71\ \mu\text{m}$; 分析纯 Al 粉 ($\geq 99.5\%$), 粒径为 $71\ \mu\text{m}$.

将 Cu_2O 粉与 Al 粉按平衡方程式进行配料, 在混料机中混合均匀, 下态下在液压式万能材料试验机上用 $15\ \text{t}$ 的压力压制成直径为 $14\ \text{mm}$, 长度为 $20\ \text{mm}$ 的预制块, 经烘干, 除气处理后, 分别在 1093 , 1273 和 $1373\ \text{K}$ 的空气气氛中使其发生化学反应, 反应保温时间为 $30\ \text{min}$.

用 XWT-464 平衡记录仪与测温热电偶相连接, 记录试样反应时的温度随时间变化的热分析曲线, 将体系温度 (试样温度) 与介质温度 (炉温) 相比较, 若有放出热量的化学反应发生, 则体系温度会明显高于介质温度. 反应后的试样用日本理学 D/max-3C 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 分析其反应产物组成.

在氩气保护下将压制的预压块加入到熔化的铜液中观察是否发生热爆现象. 保温一定时间后将液体浇入石墨模中, 即得复合材料铸锭. 经深腐蚀后在扫描电镜中观察复合材料的组织分布.

2 实验结果及分析

2.1 热分析曲线测定

图 1 是在 1093 , 1273 和 $1373\ \text{K}$ 的空气介质中保温时, ($\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$) 试样内氧化反应体系温度 T 随时间 t 变化的热分析曲线. 为了进行对比, 图 2 给出了文献 [3] 报道的 ($\text{CuO}+\text{Al}$) 试样在空气介质中保温时, 体系温度 T 随时间 t 变化的热分析曲线.

从图 1 可见, 当体系温度升高到 $883\ \text{K}$ 时, 3 条曲线均出现了微小凸拐点, 表明 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 体系在此时发生了化学反应, 并放出一定的热量, 使体系温度突然升高到 $910\ \text{K}$, 但释放的热量不大, 且热量很快被周围介质传出, 反应比较平稳, 随后体系温度继续随介质温度而升高.

从曲线 a 可见, 在体系温度为 $910\ \text{K}-1093\ \text{K}$ 时,

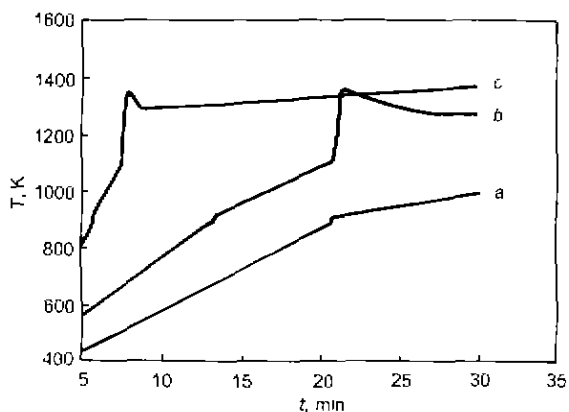


图 1 ($\text{Cu}_2\text{O}+\text{Al}$) 试样内氧化反应体系温度随时间变化的热分析曲线

Fig.1 Thermal analysis curves obtained at medium temperatures of $1093\ \text{K}$ (a), $1273\ \text{K}$ (b) and $1373\ \text{K}$ (c) for ($\text{Cu}_2\text{O}+\text{Al}$) specimen internal oxidation

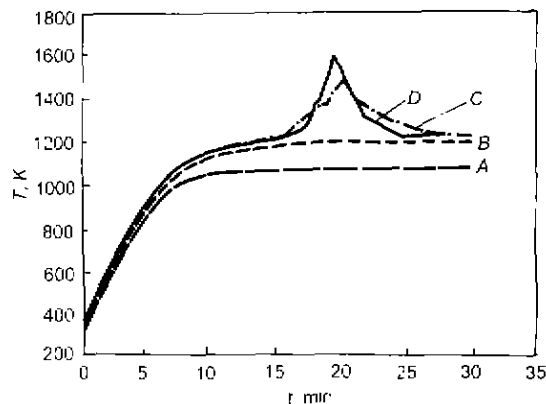


图 2 文献 [3] 的 ($\text{CuO}+\text{Al}$) 试样内氧化反应体系温度随时间变化的热分析曲线

Fig.2 Thermal analysis curves obtained at medium temperatures of $1073\ \text{K}$ (A), $1183\ \text{K}$ (B), $1203\ \text{K}$ (C) and $1223\ \text{K}$ (D) for internal-oxidized ($\text{CuO}+\text{Al}$) specimen internal from Ref. [3]

再无凸拐点出现, 这表明体系在该温度范围内再没有发生放出热量的化学反应. 从曲线 b 可见, 在试样放入炉中约 $20\ \text{min}$ 后, 体系温度由 $1103\ \text{K}$ 突然升至 $1356\ \text{K}$ (Cu 的熔点), 所用时间仅约为 $1\ \text{min}$. 此时 Cu 熔化吸收了体系的部分反应热量, 使体系温度停止上升, 然后, 随着时间的延长体系反应停止, 体系温度逐渐下降到 $1273\ \text{K}$, 与介质温度接近并保持不变. 曲线 b 在体系温度为 $1103\ \text{K}$ 时凸峰的出现表明, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 体系在此时又有化学反应发生, 并放出较多的热量. 当介质温度为 $1373\ \text{K}$ 时, 试样的热分析曲线 c 与曲线 b 相似, 也有凸峰出现, 只是由于介质温度更高, 故体系温度从 $1103\ \text{K}$ 上升到峰值温度仅用了 $25\ \text{s}$. 同时, 在曲线 c 的测试过程中可以听到轻微响声, 这表明随介质温度升高, 反应进行得更剧烈.

从图 2 可以看出, 在介质温度为 $1223\ \text{K}$ 时, 试样体系 ($\text{CuO}+\text{Al}$) 最高温度可达 $1600\ \text{K}$, 比图 1 中同等条件时的体系温度要高, 说明 $\text{CuO}-\text{Al}$ 体系比 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 体系反应时放出的热量多.

2.2 X 射线衍射分析

图 3 为在 1093 , 1273 和 $1373\ \text{K}$ 的介质温度下进行内氧化处理所得试样的 X 射线衍射分析 (XRD) 结果.

由图 3a 中可以看出: 在 $1093\ \text{K}$ 的介质温度下, 反应后的试样组成相为 Cu_2O , Al, Cu (质量分数为 6%) 和 Al_2O_3 (质量分数为 3%), 表明在此温度下, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 体系已发生化学变化, 但反应进行得不彻底; 在 $1273\ \text{K}$ 的介质温度下 (图 3b), 试样组织由 Cu_2O , Cu , Al_2O_3 和 CuAlO_2 组成, 生成的 Cu 的质量分数占 27% , Al_2O_3 的质量分数占 8% , 表明在此温度下, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 体系发生明显的化学反应; 在 $1373\ \text{K}$ 的介质温度下 (图 3c), 试样组织由 Cu_2O , Al_2O_3 以及 CuAlO_2 组成, 这表明 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 体系在该温度下生成的铜单质又被空气中的氧

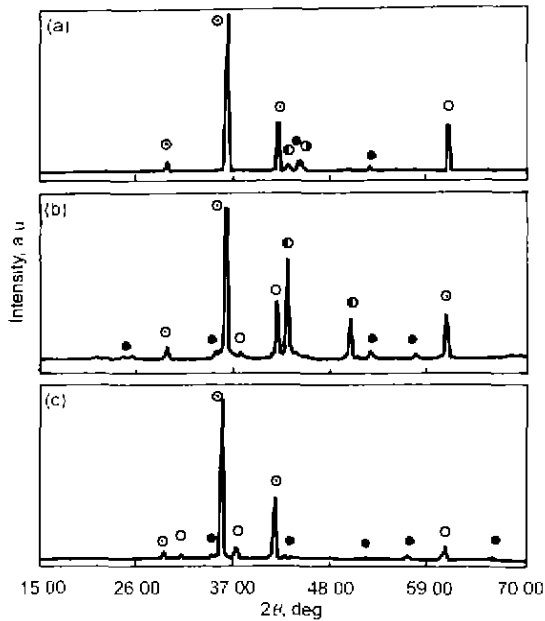


图3 不同内氧化处理温度下试样的 XRD 分析结果

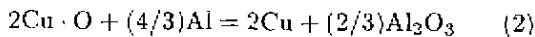
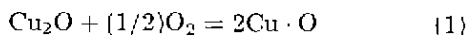
Fig.3 XRD patterns obtained at medium temperatures of 1093 K (a), 1273 K (b) and 1373 K (c) for (Cu₂O+Al) specimen
 (○) Cu₂O, (●) Cu, (■) Al, (◆) Al₂O₃, (□) CuAlO₂

逐渐氧化成 Cu₂O.

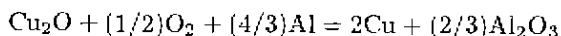
通过热分析曲线以及 X 射线衍射分析可知, Cu₂O-Al 体系内氧化试样的最高温度为 1356 K (Cu 的熔点), 比文献 [3] 报道的 CuO-Al 体系试样的最高温度 1600 K (见图 2) 低得多. 因此, 利用 Cu₂O-Al 体系内氧化制备 Al₂O₃/Cu 复合材料在可操作性上优于 CuO-Al 体系.

通过以上实验分析, 可以将 Cu₂O-Al 体系的化学反应按温度范围分为以下 3 个阶段.

第 1 阶段: 体系温度 $T < 910$ K. 在这一阶段, 有极少量的 Cu 和 Al₂O₃ 生成, 且放出的热量较少. 体系可能发生以下反应



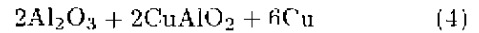
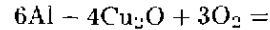
Cu₂O 通过与空气中的氧反应生成不稳定的中间产物 Cu · O, 而这种不稳定的 Cu · O 又很快与 Al 发生式 (2) 的反应而消耗掉. 故此阶段的总反应式为



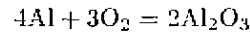
$$\Delta G_m = -822.973 \times 10^3 + 146.62T \quad (\text{J/mol}) \quad (3)$$

第 2 阶段: 体系温度为 $910 \text{ K} \leq T < 1103 \text{ K}$. 在此阶段, Cu₂O-Al 体系未发生化学反应.

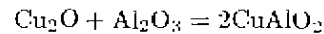
第 3 阶段: 体系温度为 $1103 \text{ K} \leq T \leq 1373 \text{ K}$. 在体系温度达到 1103 K 时, Al 可以与 Cu₂O 发生化学反应, 其化学方程式为 [4,5]



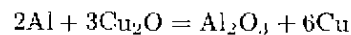
式 (4) 的化学反应可以看成是下列反应分步进行的过程



$$\Delta G_m = -1616.100 \cdot 10^3 + 278.1T \quad (\text{J/mol}) \quad (5)$$



$$\Delta G_m = -22.940 \cdot 10^3 + 8.62T \quad (\text{J/mol}) \quad (6)$$



$$\Delta G_m = -1283.100 \cdot 10^3 + 151.9T \quad (\text{J/mol}) \quad (7)$$

从图 1 可以看出, Cu₂O-Al 体系在 1103 K 的温度下出现凸峰, 表明体系发生了化学反应并放出热量. 这与式 (4) 的放热反应一致.

文献 [5—7] 的研究结果表明, Cu-O-Al 体系内存在两种较稳定的三元氧化物, 即 CuAl₂O₄ (尖晶石) 和 CuAlO₂ (六面体). Cu₂O 和 Al₂O₃ 在温度低于 1173 K 时发生反应, 生成物为 CuAl₂O₄; 在高于 1173 K 而低于 1473 K 时, 生成物为 CuAlO₂. 这与图 3 的测试结果是一致的.

当介质温度达到 1373 K 的时候, 在本实验时可内生成的 Cu 被空气中的氧氧化成 Cu₂O. 这与文献 [8] 的结果相同.

在以上 Cu₂O-Al 体系化学反应机理分析的基础上制备 Al₂O₃/Cu 复合材料, 在氩气保护下将 (Cu₂O+Al) 压块加入到熔化的 Cu 液中, 在电磁搅拌作用下保温 25—30 min 后, 浇入石墨模中, 即得复合材料铸锭. 制备的复合材料试样经深腐蚀后, 在扫描电镜中观察其组织分布, 如图 4 所示. 图中黑色呈枝晶分布区域与 Cu 基体被腐

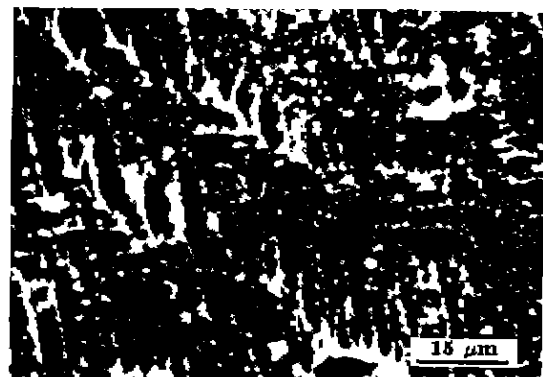


图4 复合材料的铸态组织

Fig.4 As-cast microstructure of Al₂O₃/Cu composite (dendrites—Cu matrix, white particles—Al₂O₃)

蚀的结果, 白色点状物经能谱分析为 Al_2O_3 颗粒

采用 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 压块代替 $\text{CuO}-\text{Al}$ 压块制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料, 在制备过程中反应较平稳, 且无热爆现象, 说明用 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 进行内氧化工艺是可行的。

3 结论

(1) $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 体系反应存在 3 个不同的阶段, 第 1 阶段体系温度 $T < 910 \text{ K}$, 有少量 Al_2O_3 和 Cu 生成; 第 2 阶段体系温度为 $910 \text{ K} \leq T < 1103 \text{ K}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 体系未发生化学反应; 第 3 阶段体系温度为 $1103 \text{ K} \leq T \leq 1373 \text{ K}$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 体系反应产物为 Cu 、 Al_2O_3 及 CuAlO_2 。

(2) 在制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料过程中, 采用 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}$ 体系化学反应替代 $\text{CuO}-\text{Al}$ 体系能有效地抑制热爆现象的发生。

参考文献

- [1] Zhou H Q, Wu F. *Met Heat Treat*, 1995; (2): 36
(周辉全, 吴丰. 金属热处理, 1995; (2): 36)
- [2] Li Y T, Dong Z Z, Qi Z S. *Acta Mater Compos Sin*, 1996; 13: 42
(李玉桐, 董治中, 齐增生. 复合材料学报, 1996; 13: 42)
- [3] Wang W X, Yuan S. *Chin J Nonferrous Met*, 2000; 10: 693
(王武孝, 袁森. 中国有色金属学报, 2000, 10: 693)
- [4] Cheng L Z, Zhang Y H. *Physical Chemistry Shanghai: Shanghai Science and Technology Press*, 1994: 247
(程兰征, 章燕豪. 物理化学 上海: 上海科学技术出版社, 1994: 247)
- [5] Trumble K P. *Acta Metall Mater*, 1992; 40: S105
- [6] Sung T K. *J Mater Sci*, 1992; 27: 2061
- [7] Yuichi Y. *J Am Ceram Soc*, 1989; 72: 1322
- [8] Dai A B. *Course of Inorganic Chemistry*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 4
(戴安邦. 无机化学教程. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 4)