

[文章编号] 1004- 0609(2000)05- 0693- 04

CuO-Al-Cu 粉末压坯中 CuO 和 Al 的反应机理^①

王武孝, 袁 森

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

[摘 要] 对 CuO-Al 粉末预制块在不同温度下反应, 测试其温度随时间的变化曲线, 利用 X 射线衍射仪对其反应后的试样进行物相分析, 得出产生热爆的反应温度及不同温度下的反应产物。结果表明, CuO-Al 体系化学反应存在 3 个不同温度区域, 即稳定区、反应不完全区和反应完全区。反应完全区易出现热爆现象。

[关键词] CuO-Al 粉末预制块; 热爆; 热分析曲线

[中图分类号] TQ110.1

[文献标识码] A

内氧化法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料是一种很有发展前途的方法, 其基本原理是把 CuO 粉和 Al 粉按一定比例加入到铜液中, 反应生成 Al_2O_3 增强颗粒并弥散分布在铜基体中, 使材料强化。用这种方法获得的复合材料, 其增强相与基体之间的界面结合良好, 增强相颗粒尺寸一般较小 ($0.5 \sim 2 \mu\text{m}$), 复合材料性能较为理想。然而, 在一定条件下向铜液中添加 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, 且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爆炸, 这种现象称为“热爆”^[1, 2]。热爆现象的出现可引起液体向外飞溅, 导致内氧化工艺失败, 甚至对加热和控制设备造成损坏, 成为内氧化工艺制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料的一个限制环节。为了使内氧化反应能够平稳、有效地进行, 避免或减轻热爆现象发生, 本文对热爆反应发生温度及反应产物作了试验研究, 为内氧化法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 复合材料工艺提供了理论依据。

1 实验材料和方法

实验设计的目的是为了获得 CuO 和 Al 体系发生化学反应的温度, 方法是在不同的保温温度下测试 CuO 和 Al 混合物试样的温度随时间变化的热分析曲线, 将试样温度与保温温度比较, 若有放出热量的化学反应发生, 则试样温度会明显高于保温温度(炉温)。

实验所用原材料为: 分析纯 CuO 粉, 粒径 $71 \mu\text{m}$, 含量 $\geq 99.0\%$; Al 粉, 粒径 $71 \mu\text{m}$, 含量 $\geq 99.5\%$; 分析纯 Cu 粉, 粒径 $71 \mu\text{m}$, 含量 $\geq 99.8\%$ 。

将 CuO 粉、Al 粉和 Cu 粉按要求进行配料, 在混料机中混合均匀, 干态下在万能材料试验机上用 $260 \sim 290 \text{ MPa}$ 的压力压制成 $d 14 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 的预制块, 经 573 K , 2 h 烘干和除气处理后, 分别在 $1073, 1183, 1203, 1223$ 和 1473 K 空气气氛中使其发生化学反应, 反应保温时间为 $30 \sim 50 \text{ min}$ 。实验装置如图 1。

为了准确测量试样化学反应温度, 实验中将热电偶端部与试样底面接触并固定, 如图 1 中 5。

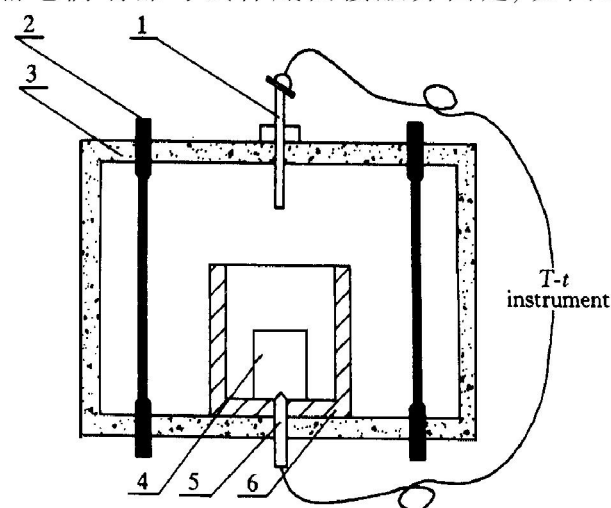


图 1 热分析曲线测试实验装置示意图

Fig. 1 Sketch of apparatus testing temperature-time curves

1—Thermocouple in furnace; 2—Silicon-carbon club;

3—Chamber of furnace; 4—Specimen;

5—Thermocouple under sample; 6—Explosionproof cavity

① [基金项目] 陕西省教委专项科学研究资助项目(99JK225)及陕西省自然科学基金研究计划项目(99C21)

[收稿日期] 1999- 10- 21; [修订日期] 2000- 03- 17

[作者简介] 王武孝(1966-), 男, 工程师, 工学硕士。

所示;为防止热爆时损坏加热体硅碳棒,将试样放在防爆层内。

用 XWT-464 平衡记录仪与测温热电偶相联结,记录试样反应时的温度随时间变化的热分析曲线;反应后的试样用日本理学 D/max-3CX 射线衍射仪分析其反应产物组成。

2 实验结果与分析

2.1 热分析曲线

图 2 表示在 1073, 1183, 1203 和 1223 K 空气介质中保温条件下,试样温度随时间变化的热分析曲线。可见, A 和 B 两条热分析曲线较为平直,无凸峰出现,试样温度与炉温保持一致。这表明 CuO-Al 体系在 1073~1183 K 的温度范围内没有发生放热反应。在热分析曲线 C 中,当试样放入炉中约 15 min 后,温度达 1200 K(接近炉温)时,试样温度突然升高到 1356 K,此时曲线出现微小平台,表明铜被熔化,随后试样温度继续上升达到最高点 1467 K,试样温度从 1200 K 上升到 1467 K 所用的时间约 5 min。随着保温时间延长,试样温度逐渐下降到 1203 K,与炉温接近并保持一致。凸峰的出现表明 CuO-Al 体系在 1203 K 的炉温下有热量放出,热量的来源只能是化学反应本身。因此, CuO-Al 体系在 1203 K 炉温下可以发生化学反应。当保温温度为 1223 K 时,试样的热分析曲线 D 与 C 基本

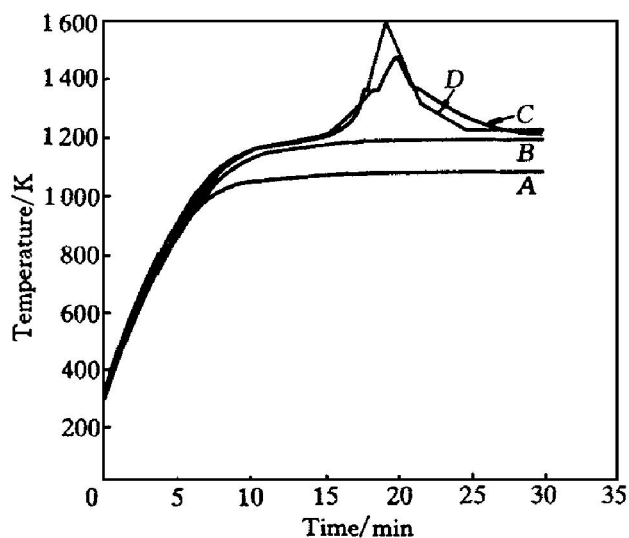


图 2 试样内氧化反应温度随时间变化的热分析曲线

Fig. 2 Temperature analysis curves obtained in medium atmosphere for specimens internal oxidation at 1073 K (A), 1183 K (B), 1203 K (C) and 1223 K (D) for 30 min

相似,也有凸峰出现,只是由于介质温度较 C 曲线

高,从而试样可达到的最高温度(1600 K)高于 C 曲线的最高温度,且试样从炉温上升到最高温度所用的时间为 4 min,小于 C 曲线所用时间。实验过程中可听到轻微的反应响声,表明随介质温度升高,反应进行速度加快,放出的热量比较集中,反应较为剧烈。试验还发现,当试样放在炉温为 1473 K 的空气介质中保温时, CuO-Al 体系很快发生化学反应,在很短时间内放出大量热,使试样温度急剧上升并熔化,大部分液体喷向炉顶,并可听到爆炸声。热爆现象的出现致使热分析曲线测试失败。

2.2 X 射线衍射分析

图 3 表示在 1073, 1223 和 1473 K 的保温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,可见,在 1073 K 保温温度下组成相为 CuO, Al 和 Cu₂O,因此 CuO-Al 体系没有发生化学反应。Cu₂O 的出现是由于在空气介质中保温时, Cu 粉被氧化为 Cu₂O。在 1223 K 保温温度下,组成相为 Cu₂O, CuAlO₂ 和 Al₂O₃,表明 CuO-Al 体系已发生化学反应,但反应不彻底。在 1473 K 保温温度下反应剧烈,出现热爆,反应后试样组成相为 Cu 和 Al₂O₃,反应较为完全。

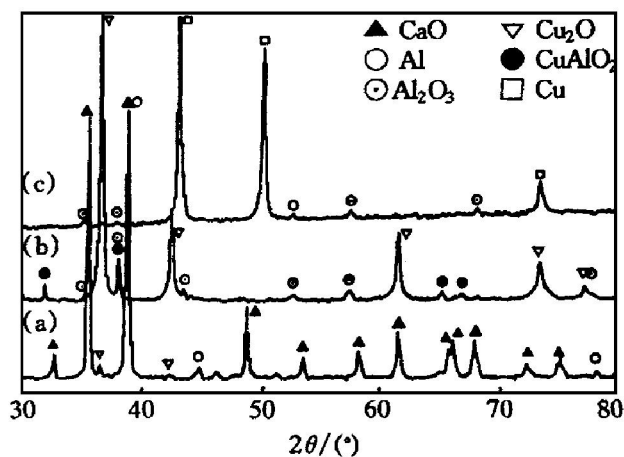


图 3 不同内氧化处理温度下试样的 XRD 分析结果

Fig. 3 XRD patterns of specimens obtained at different temperatures

(a) —1073 K; (b) —1223 K; (c) —1473 K

综上所述,可以将 CuO-Al 体系的化学作用分为 3 个不同温度区域:稳定区、反应不完全区、反应完全区。

稳定区的温度范围大致为 < 1200 K。CuO-Al 体系在 1073~1183 K 空气介质中不发生化学反应,用 Al 液直接还原 CuO 可能性较小。这是由于:

1) 在 1073~1173 K 时, Al 液在空气中可形成致密的氧化膜^[3,4]阻碍了 Al 液与 CuO 的直接接触,

加上 Al 液与 CuO 润湿性较差, 彼此相对隔绝, 无法进行化学反应。

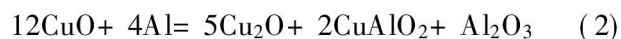
2) 按照热力学原理, CuO 在 1073~1183 K 存在分解反应^[5]:



$$\Delta G_{(1)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 272\,400 - 198.5T$$

化学反应能否进行取决于反应的自由能变化, 化学式(1)在 1073 K 时的标准自由能变化 $\Delta G^{\ominus} = 59.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 1183 K 时 $\Delta G^{\ominus} = 37.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。按 B. F. Dodge 的方法, 当 $\Delta G^{\ominus} > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应不能正向自发进行, 当 $\Delta G^{\ominus} < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应可以正向自发进行, 由此可以确定在 1073~1183 K 温度范围内, CuO 几乎不能自发分解, 处于相对稳定状态。这与图 2 中 A 和 B 两条热分析曲线及图 3 中(a)的物相衍射分析结果一致。

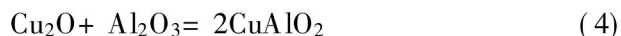
反应不完全区的温度范围大致为: 1200~1473 K。从实验结果可知, 系统温度为 1203 和 1223 K 时, CuO-Al 体系能够发生化学反应, 其化学反应式为^[6,7]



式(2)的化学反应可以看成是式(1)与下列反应分步进行的过程:



$$\Delta G_{(3)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1\,616\,100 + 278.1T$$



$$\Delta G_{(4)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -22\,940 + 8.62T$$

在式(2)进行的全过程中, 式(3)能否进行至关重要, 它将影响到式(2)进行的程度。化学反应式(3)能否正向进行取决于: 1) 热力学上化学反应的自由能变化, 计算可得 $\Delta G_{(3)}^{\ominus}(1203 \text{ K}) = -1281.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明反应可以自发进行, 且推动力非常大; 2) Al 液表面氧化膜是否存在, 文献[8~10]指出, 温度超过 1173 K 时, 表面氧化膜在 Al 液中的溶解度增高, 氧化膜破损甚至消失。所以, 在 1203 K 时 Al 液可以与 CuO 充分接触, 使式(3)的反应得以进行。由于式(3)的反应速度非常快, 反过来促使反应式(1)的分解速度加快, 式(1)和(3)进行的结果使反应式(4)很容易进行。

研究结果表明^[6, 11~13], CuO-Al 体系内存在两种较稳定的三元氧化物, 即 CuAl_2O_4 (尖晶石)和 CuAlO_2 (六面体)。在温度低于 1173 K 时发生反应, Cu_2O 和 Al_2O_3 生成物为 CuAl_2O_4 , 在高于 1173 K 而低于 1473 K 时, 生成 CuAlO_2 。图 4 是 Cu-Al-O 三元系相图在 1273 K 时的等温截面, 可见, 在

1273 K 下, Cu_2O , Al_2O_3 和 CuAlO_2 处于平衡共存状态, 这与图 3 的测试结果一致。

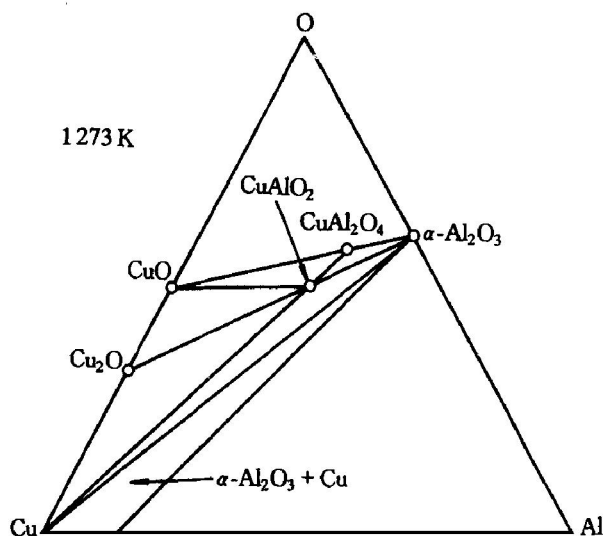
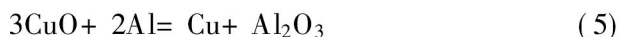


图 4 Cu-Al-O 体系在 1273 K 下的等温相图

Fig. 4 Cu-Al-O phase diagram at 1273 K

反应完全区的温度范围大致为 $\geq 1473 \text{ K}$ 。当系统温度达到 1473 K 时, CuO-Al 体系可以正常进行氧化-还原反应^[14], 化学反应式为^[5]



$$\Delta G_{(5)}^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1\,230\,300 + 71.06T$$

反应进行的程度可用反应平衡常数 K 的大小来衡量, K 越大, 表示达到平衡时生成物所占比例越大, 反应进行越彻底。反应式(5)的平衡常数可用下式求得:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ominus}}{RT}\right) \quad (6)$$

式中 R 为摩尔气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。当 $T = 1473 \text{ K}$ 时, 求得 $K = 8.27 \times 10^{39}$, 平衡常数 K 值如此之大, 说明式(5)可进行得相当彻底。

3 结论

1) 介质温度低于 1200 K 时, CuO-Al 体系不发生化学反应, 属稳定区。

2) 介质温度为 1200~1473 K 时, CuO-Al 体系可发生化学反应, 其反应式为 $12\text{CuO} + 4\text{Al} = 5\text{Cu}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CuAlO}_2$, 反应放出部分热量, 但无热爆现象发生, 属不完全反应区。

3) 介质温度高于 1473 K 时, CuO-Al 体系反应方程式为: $3\text{CuO} + 2\text{Al} = 3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$, 反应集中放出大量热, 出现热爆现象, 属反应完全区。

[REFERENCES]

- [1] Makoto K and Takao C. The fabrication of particulate composite by insitu oxidation process [J]. *Light Met.*, 1992, 42(3): 138– 142.
- [2] MIN Guang-hui(闵光辉), SONG Li(宋立) and YU Hua-shun(于化顺). 铜基复合材料原位反应制备技术 [J]. *Materials Review(材料导报)*, 1997, 11(4): 68– 70.
- [3] Delannay F, et al. The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites [J]. *J Mater Sci*, 1987, 22(1): 1– 16.
- [4] HE Zong-yan(何宗彦) and FAN Jing-hong(范镜泓). 自生长 Al_2O_3 -Al 复合材料的制造及形成机理研究 [J]. *Journal of Chongqing University(重庆大学学报)*, 1992, 15(3): 80– 84.
- [5] ZHANG Xian-peng(张显鹏). Example & Exercises of Metallurgy Physical Chemistry(冶金物理化学例题及习题) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990.
- [6] Trumble K P. Thermodynamic analysis of aluminate formation at $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ interfaces [J]. *Acta Metall Mater*, 1992, 40: S105– S110.
- [7] CHENG Lan-zheng(程兰征) and ZHANG Yan-hao(章燕豪). *Physical Chemistry(物理化学)* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1994.
- [8] QIU Ning(仇宁), ZHONG Li-jun(钟黎君) and WU Jin-bo(吴锦波). α 氧化铝-铝合金的润湿现象及其机理 [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica(复合材料学报)*, 1990, 7(1): 24– 29.
- [9] LIU Yao-hui(刘耀辉), HE Zhen-ming(何镇明) and LI Qing-chun(李庆春). Al_2O_3 颗粒与 Al 合金固液界面的相互作用 [J]. *Materials Science Progress(材料科学进展)*, 1991, 5(4): 284– 288.
- [10] HE Zong-yan(何宗彦) and SHI Li-jing(史莅靖). 利用自渗透原理制备铝基非长纤维增强复合材料的新工艺研究 [J]. *Journal of Materials Engineering(材料工程)*, 1991(5): 24– 28.
- [11] Kim S T. Interfacial reaction product and its effect on the strength of copper to alumina eutectic bonding [J]. *J Mater Sci*, 1992, 27: 2061– 2066.
- [12] Beraud C, Courbiere M and Esnouf C, et al. Study of copper-alumina bonding [J]. *J Mater Sci*, 1989, 24: 4545– 4554.
- [13] Yoshino Y. Role of oxygen in bonding copper to alumina [J]. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72(8): 1322– 1327.
- [14] XI Sheng-qi(席生岐), QU Xiao-yan(屈晓燕), ZHENG Xiurlin(郑修麟), et al. Al/CuO 的高能球磨固态反应 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 1998, 8(1): 43– 46.

Chemical reaction mechanism of CuO-Al in CuO-Al-Cu powder preform

WANG Wu-xiao, YUAN Sen

(School of Materials Science and Engineering,
Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China)

[Abstract] Temperature-time analysis curves were tested and X-ray diffraction was applied to examine the specimens processed from CuO-Al powder compacts after reaction. The reaction temperature of thermal explosion and reaction product were obtained. The results show that the chemical reaction of CuO-Al system includes three stages, i. e. stable period, incomplete reaction period and complete reaction period in which thermal explosion often occurs.

[Key words] CuO-Al powder compact; thermal explosion; temperature-time curves

(编辑 彭超群)