

锂对工业纯铜的抗氧化性能的影响^①

朱达川 陈家钊 周秀丽 涂铭旌

(四川大学金属材料系, 成都 610065)

张自明 胡兆敏

(国营建中化工总公司, 宜宾 644000)

摘 要 向工业纯铜中加入不同含量的锂能提高其 300 ℃ 以下的低温抗氧化性, 锂的最佳含量为 0.0288%, 这是由于在铜的表面生成一种致密度较高的 LiCuO 新相, 阻碍或减缓空气中的氧在铜基体中的扩散所致; 温度较高时其抗氧化性降低, 锂含量越高抗氧化性能越差, 锂易于在氧化膜的缺陷处富集, 严重时会在氧化膜中及铜基体中形成大空洞或连成网状, 从而降低其保护性。

关键词 锂 工业纯铜 抗氧化性

中图法分类号 TG243

铜锂合金由于其优良的导电导热性在国外已应用于触头开关、电焊用电极、高强度高导电合金、硅芯片衬底等材料领域^[1], 另外还在核聚变反应堆上用作器壁材料(Wall material)^[2]。铜锂合金在这些特定条件下应用时存在着氧化问题, 虽然目前对铜锂合金进行研究和开发的报道不少, 但对铜锂合金抗氧化问题的专门研究在国内外尚未见有公开报道。针对铜锂合金在应用时可能遇到的氧化问题, 本文初步探讨了锂对铜抗氧化性的影响规律及机理, 以期对其工程应用能有一定的指导作用。

1 实验

1.1 材料制备

采用 2 号工业纯铜, 分别添加含量为 0%, 0.05%, 0.1% 和 0.2% 的纯锂, 在 ZG-25A 型真空感应炉中熔炼制得系列成分均匀、表面光洁的铜锭, 然后将其用线切割切成尺寸为 10 mm × 8 mm × 5 mm 的试样。用细砂纸平整各试样表面, 用碱性除油剂除油, 再用稀 HCl 浸

洗, 最后在 50 ℃ 下将试样烘干。

1.2 实验方法

将硅酸盐陶瓷坩埚清洗干净后烘干, 把处理好的试样放在坩埚里, 用 TG328A 型光电天平称量, 记下各试样的原始重量(含坩埚)。将盛放试样的坩埚置于箱式电阻炉中, 试验装置见图 1, 分别在 300 ℃, 400 ℃ 和 500 ℃ 的温度下加热 100h。取出坩埚, 置于干燥皿中冷却后称量, 并记录各个温度下烘烤后的重量。根据记录数据计算出各个试样在各个温度下单位表面积的氧化增量, 并作图。用日产 X-650 型扫描电镜观察氧化皮表面及氧化皮亚表层的形

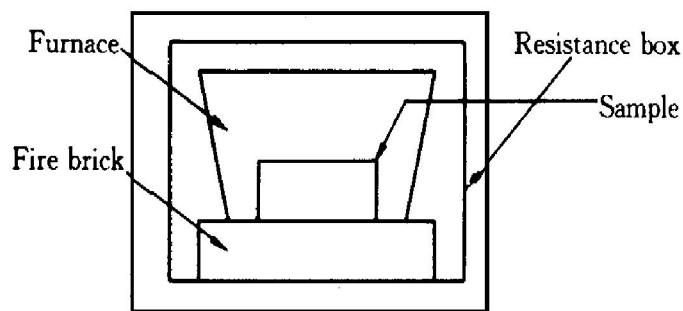


图 1 试验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental device

① 国家自然科学基金资助项目 59571012 收稿日期: 1999-01-11; 修回日期: 1999-03-22

朱达川, 男, 28 岁, 博士研究生

貌，用日产波谱仪定性分析试样基体内至氧化皮亚表层的氧含量变化，用 D/max II A 型 X 光衍射仪分析氧化皮相的组成。

2 实验结果

2.1 铸锭中锂含量的测定

用美国 J-A 公司等离子体光谱仪 I-CAP9000(N+ M) 型测定铜锂合金中锂的残留量，其设计及实测锂含量见表 1。

表 1 试样的设计锂含量及实际残留量
Table 1 Design and actual residual Li content of samples

Samples	Li content for design/ %	Residual Li content/ %
01 [#]	0	0
02 [#]	0.05	0.014 00
03 [#]	0.1	0.028 75
04 [#]	0.2	0.065 30

2.2 氧化层增质结果

分别在 300 ℃，400 ℃和 500 ℃下，测量试样的氧化层质量增加值，试验结果如图 2 所示。由图 2 可见，残余微量 Li 在 300 ℃加热条件下能提高纯铜的抗氧化能力，随锂含量增加逐渐趋于水平，锂含量在 0.028 8% 效果最佳，

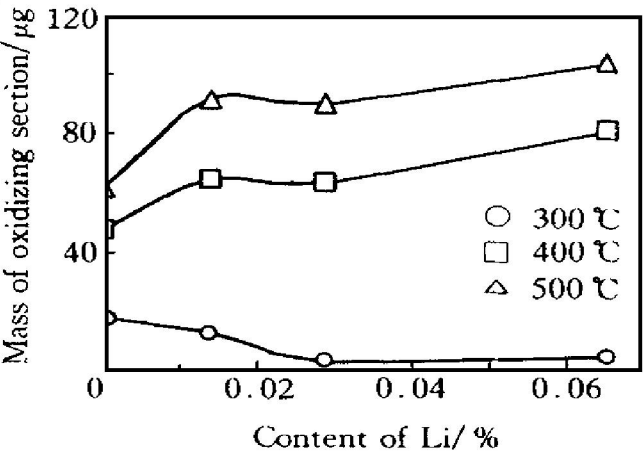


图 2 不同温度下(氧化 100 h) 锂含量对铜抗氧化性能的影响

Fig. 2 Effect of lithium on anti-oxidizability of copper at different temperatures

大约比未加锂的工业纯铜的抗氧化性提高了 5 倍。随温度升高其抗氧化性能下降，锂含量越高，抗氧化性能下降得越多。

2.3 X 射线衍射相分析

对 300 ℃氧化试块表面氧化膜剥下的表面黑色氧化膜(CuO) 做 X 射线衍射相分析，发现氧化膜中出现了新相 LiCuO，结果见图 3。

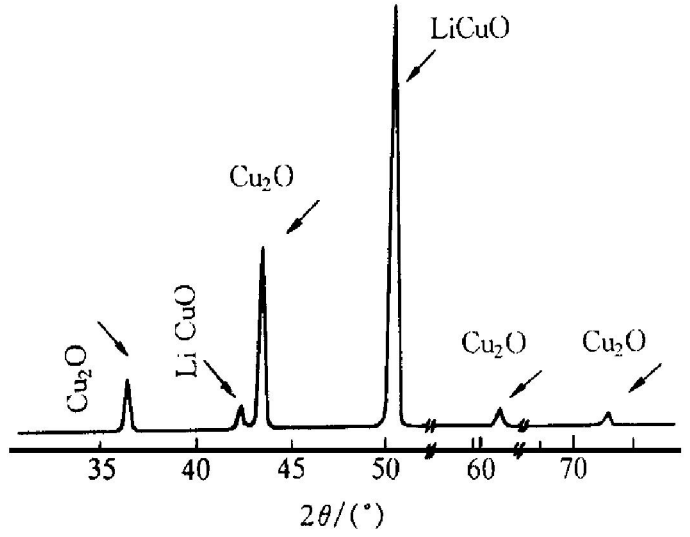


图 3 03[#] 样品在 300 ℃下氧化 100 h 后表面氧化膜的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction diagram of oxidizing film of sample 3[#] after 100 h oxidized at 300 ℃

2.4 扫描电镜形貌分析

用 X-650 型扫描电镜观察 300 ℃氧化膜表面及断面形貌，结果见图 4。由图 4(a) 和 4(c) 可见，01[#] 样品的氧化层厚度较大且质地疏松，而 3[#] 样品的氧化膜厚度较薄、且质地致密，见图 4(b) 和 4(d)。400 ℃下 01[#] 和 04[#] 样品氧化 100 h 后的扫描形貌见图 5。由图 5 可见，04[#] 样品的氧化膜较粗造，氧化沟道已成网状。

3 分析与讨论

由于锂具有极强的净化作用，使得铸态铜基体获得致密的组织结构^[3]，缺陷大为减少，因此所形成的氧化亚铜膜比未加锂的具有更加致密的组织结构，加有锂的铜氧化速率就得到抑制。

通过 X 射线衍射分析(见图 3)可知:氧化膜中出现了新的物相 LiCuO , 其化学反应式为

$$\text{Li}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiCuO}$$

由于国内外对锂化物的研究尚少, 未能查见 LiCuO 相关热力学数据, 故此反应式无法进行热力学验证。

由于 $V_{\text{LiCuO}}/V_{\text{Cu}} = 2.16$ 远大于 $V_{\text{Cu}_2\text{O}}/V_{\text{Cu}} = 1.68^{[7]}$, 即 LiCuO 具有比 Cu_2O 更大的

摩尔体积, 故含有 LiCuO 相的氧化亚铜膜更致密; 同时, LiCuO 的点阵参数表明它属正方晶系且 c 轴比铜和氧的晶格常数小, LiCuO 的形成会使氧原子和铜原子在其中的扩散阻力增大, 从而提高铜的抗氧化性。300 °C 及 400 °C 时表面氧化膜的 SEM 形貌分别如图 4 和图 5 所示。由图 4(a) 和 4(b) 可知, 未加锂的 01[#] 样品表面氧化膜较粗糙, 具有很多大小不一的孔

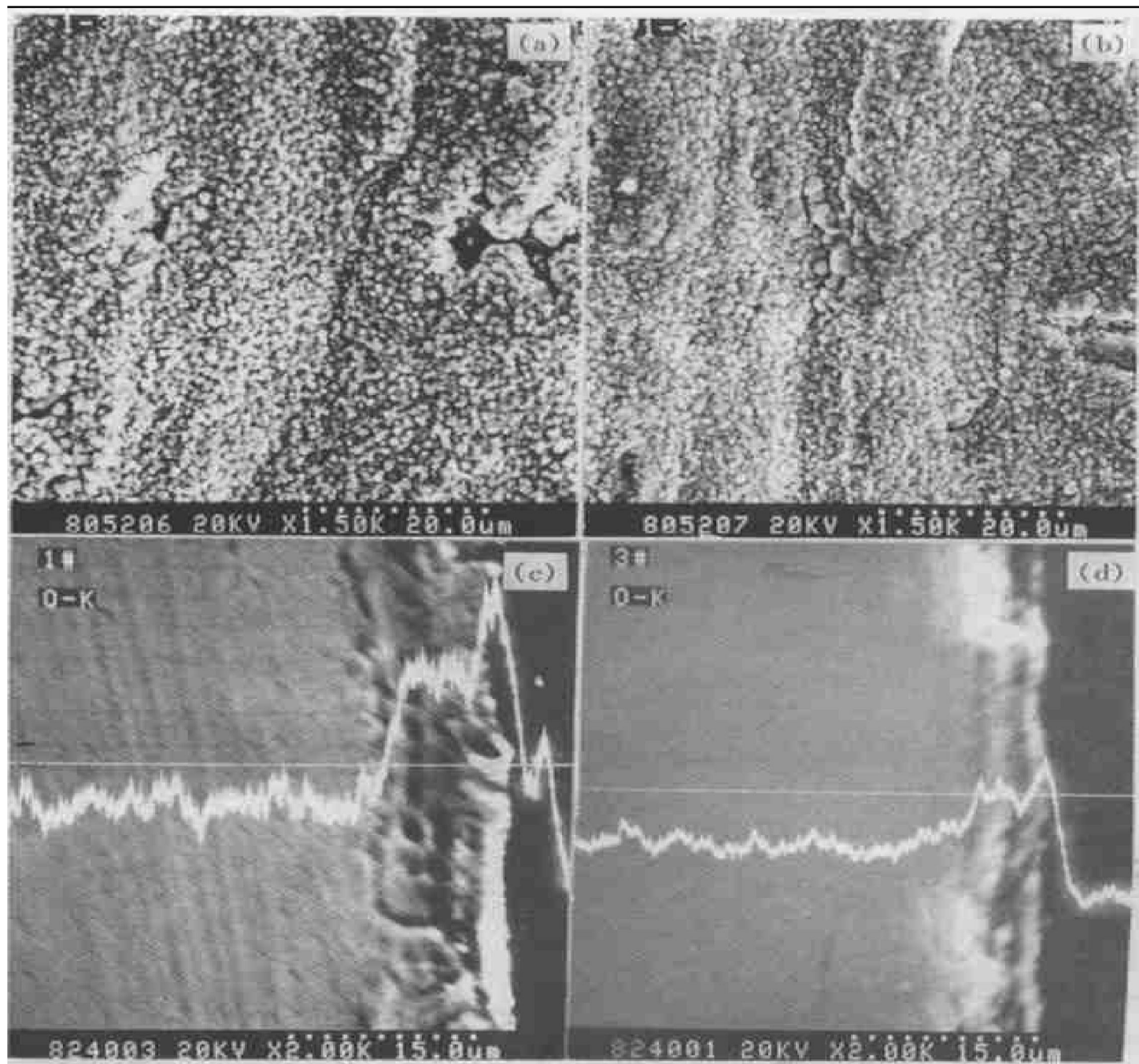


图 4 01[#], 03[#] 样品在 300 °C 下氧化 100 h 后氧化膜的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphologies of oxidizing film of sample 01[#], 03[#] after 100 h oxidized at 300 °C

- (a) —Morphology of oxidizing surface of sample 01[#]; (b) —Morphology of oxidizing surface of sample 03[#];
(c) —Morphology of oxidizing section of sample 01[#]; (d) —Morphology of oxidizing section of sample 03[#]

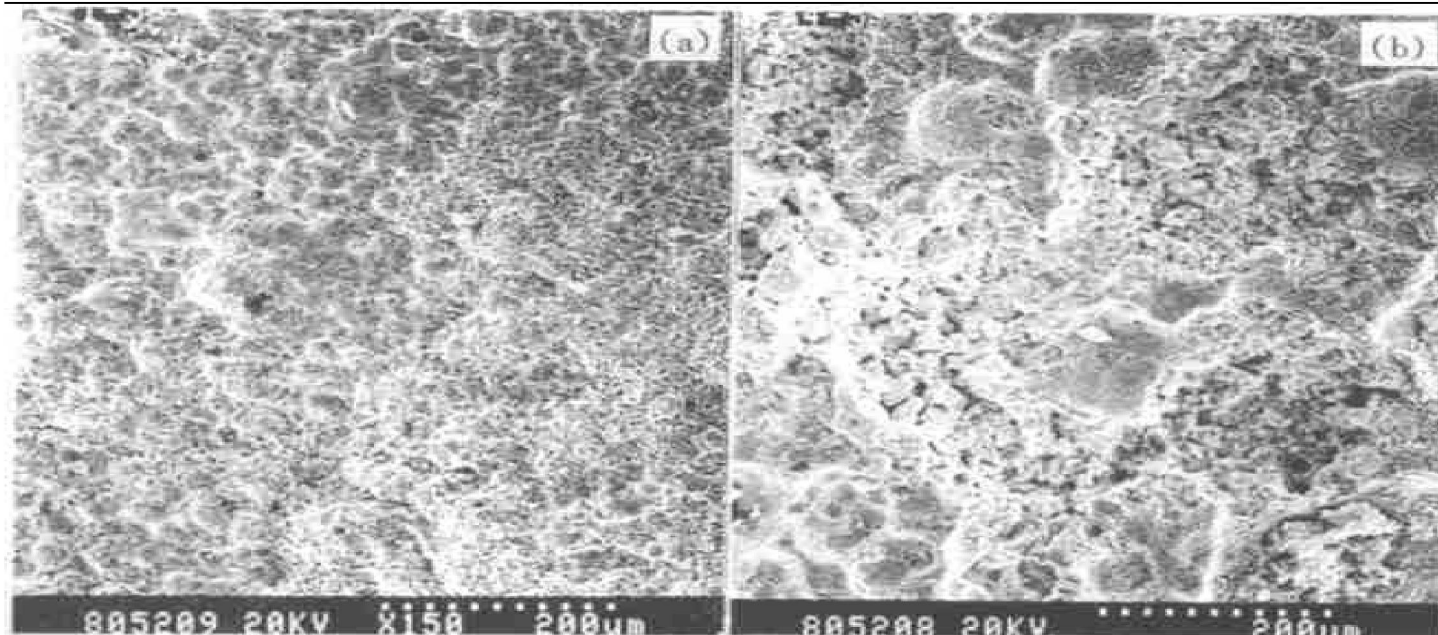


图5 01[#], 04[#] 样品(含Li 0.0653%) 在400 °C氧化100 h后氧化膜的SEM形貌

Fig. 5 SEM morphologies of oxidizing film of samples 01[#], 04[#] after 100 h oxidized at 400 °C
(a) —01[#]; (b) —04[#]

洞, 这些缺陷使得物质在其中扩散较为容易; 而锂含量为0.0288%的03[#]样品其表面氧化膜较平滑, 观察不到明显的空洞, 显然物质在其中扩散要困难得多。从其断面图4(c)和4(d)也可看出: 未加锂的01[#]样品的氧化层明显厚于加锂0.0288%的03[#]样品, 且01[#]样品的氧化膜比03[#]样品的氧化膜更加疏松, 易于剥落, 因此其抗氧化性较差。

在温度较高时, 氧化使起初较平滑的形貌转变为胞状浮凸较多的粗糙形貌, 氧化亚铜膜外表面形成的氧化铜膜较松散, 裂碎及剥落情况较为严重。经长时间氧化后, 加有锂的样品的氧化膜变得更粗糙, 而且其中的凹坑越见增大, 呈浅沟, 连成网状, 凹坑底部氧化膜多孔而粗糙, 见图5。经X射线衍射分析在氧化膜中未发现新相LiCuO, 锂在铜中易于氧化, 故其抗氧化性较差, 可见, 在较高温度下, 当氧化亚铜膜增厚到定值后, 氧化速率下降, 但加有锂的样品由于其氧化膜缺陷增加, 保护性变

差而使铜的氧化程度增加, 而且氧化速率也有所上升, 见图2。

4 结论

(1) 300 °C以下时, 不同含量的锂, 均不同程度地提高了工业纯铜的抗氧化性, 锂的最佳含量为0.0288%。

(2) 温度较高时, 锂使铜的抗氧化性有所下降, 氧化速率有所上升, 且锂含量越高, 氧化越严重。

REFERENCES

- 1 JP62- 93328.
- 2 Schorn R P. J Nucl Matter, 1989: 162- 164; 924- 931.
- 3 Chen Jiazhao(陈家钊) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(Suppl. 1): 111- 114.

EFFECT OF LITHIUM ON PURE COPPER'S ANTI-OXIDIZABILITY

Zhu Dachuan, Chen Jiazhao, Zhou Xiuli and Tu Mingjing

Department of Metal Materials,

Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China

Zhang Ziming and Hu Zhaomin

State-owned Jianzhong Chemical Company, Yibin 644000, P. R. China

ABSTRACT Different contents of lithium added in the industrial pure copper can improve its anti-oxidizability at low temperature below 300 °C and the best content is 0.0288%, this is because a new material (LiCuO) is formed, delaying the diffusing speed of oxygen in the copper. When the temperature is higher, the anti-oxidizability decreases with the increase of lithium content. Lithium is easy to deposit in the defects of the oxidizing film and linked up to be large cavities or net work, so the lithium decreases the protection from oxidation.

Key words lithium copper anti-oxidization

(编辑 何学锋)