

Al/CuO 的高能球磨固态反应^①

席生岐 屈晓燕 郑修麟

(西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072)

马明亮 周敬恩 王笑天

(西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘 要 系统研究了 Al/CuO 的高能球磨固态反应。对 Al 含量在 20%~85% 范围内的 Al/CuO 进行高能球磨, 采用 X 射线衍射进行物相分析, 并对 Al 含量分别为 20% 和 75% 的试验分析了物相随研磨时间的变化, 做了差示扫描量热(DSC)分析, 对比研究了固态还原反应与固态复合反应过程的异同。结果表明, Al 含量不超过 20% 时仅发生单纯的还原反应; 当 Al 含量从 20% 分别增加到 35%, 57%, 70% 和 85% 时, 反应为还原与合成共存的复合反应, 产物依次为 Cu_9Al_4 , CuAl_2 及 Al(Cu) 固溶体和 Al_2O_3 的复合颗粒。

关键词 高能球磨 固态反应 Al/CuO 反应

中图法分类号 TG121

新近的大量研究表明, 高能球磨工艺的实质是室温固态反应过程^[1, 2]。通过高能球磨实现合金化制备纳米金属间化合物是一固态合成反应^[3], 而通过高能球磨还可实现固态还原反应^[4, 5]。对这两类反应都已有较多的研究, 固态合成反应以合金元素在球磨下强制固溶和扩散为特征, 而固态还原反应则是多个还原对在高能球磨条件下达到室温自蔓延反应。迄今为止, 尚无人研究将固态还原和合成反应结合在一起的复合固态反应。本文在球磨 Al-Cu 固态合成反应^[6]及 CuO/Si 固态还原反应的研究基础上, 提出了 Al/CuO 固态复合反应的研究, 进一步全面研究了高能球磨固态反应过程的特征。

1 试验方法

高能球磨工艺具体过程同文献[5]。按 Al + CuO 形成 Cu, Cu_9Al_4 , CuAl_2 等不同结果配比 Al 含量, 分别为: (1) 20%, (2) 35%, (3)

57%, (4) 70% 和 (5) 85%。球料质量比保持 80:1。对所有的试验均进行到固态反应发生形成新相为止。采用 X 衍射进行物相分析。对 (1) 和 (5) 试验分析了物相随研磨时间的变化, 并做了差示扫描量热(DSC)分析, 对比研究了固态还原反应与固态复合反应过程的异同。

2 试验结果及分析

2.1 固态还原反应

对于还原反应: $2\text{Al} + 3\text{CuO} = 3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\Delta H_{298}^0 = -1197 \text{ kJ/mol}$, Al 可还原 CuO。按 Al 完全还原 CuO 生成纯 Cu 和 Al_2O_3 配比的 Al 和 CuO 进行高能球磨, 其过程物相变化见图 1。在 2h 以内研磨, 仅是组元晶粒细化, 形成大量的 Al/CuO 还原对, 这可由图 2 研磨粉末的 DSC 曲线看出, 放热温区在 260~380 °C 之间, 研磨时间增加, 放热效应增大, 而研磨到 2.5h 即发生完全还原反应, 生成纯 Cu 和 Al_2O_3 。

① 收稿日期: 1996-11-11; 修回日期: 1997-03-24 席生岐, 男, 32 岁, 博士后

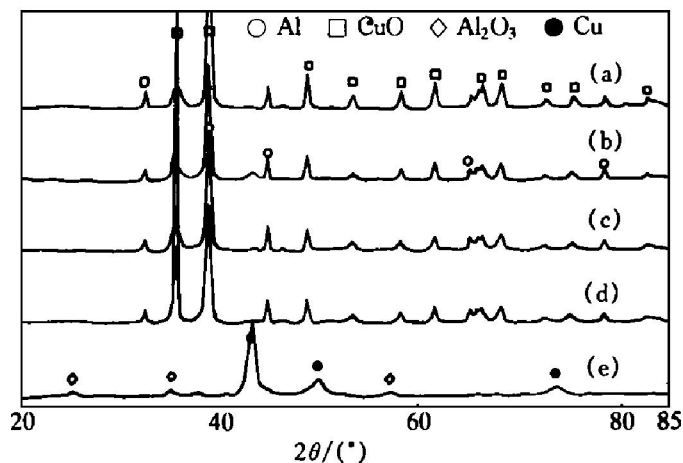


图1 20% Al/CuO 研磨不同时间的物相变化

Fig. 1 XRD patterns of 20% Al/CuO powder milled for different times

(a) —0.5 h; (b) —1.0 h; (c) —1.5 h;
(d) —2.0 h; (e) —2.5 h

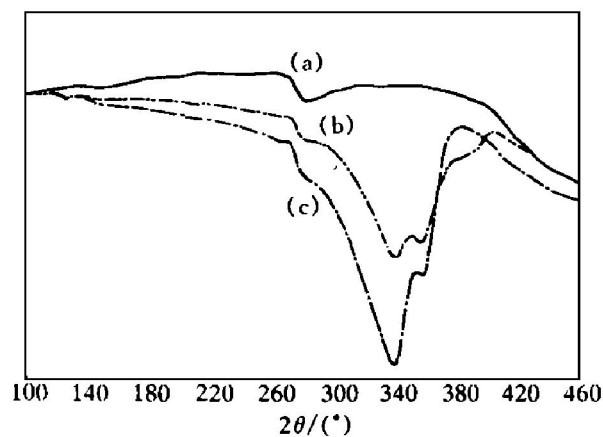


图2 20% Al/CuO 研磨不同时间的 DSC 分析

Fig. 2 DSC patterns of 20% Al/CuO powder milled for different times

(a) —0 h; (b) —1.0 h; (c) —2.0 h

将研磨 2 h 的粉末,按 DSC 分析方法加热到 400 °C 进行物相分析,结果见图 3。图 3 表明 DSC 曲线上放热峰为 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ 转变所致,尚未达到完全还原,而一般球磨条件下粉末受碰撞产生的温升在 100~300 K 范围^[7],可见球磨时发生的还原反应和粉末的单纯加热不同。球磨时碰撞的珠子间捕捉的粉末中有细化的还原对,它们能达到自蔓延点火的温度条件,产生大的放热效应,使受碰撞的粉末发生

完全还原反应,生成纯 Cu 和 Al_2O_3 ;而 Cu 的晶粒尺寸,按 Scheere 公式计算,达纳米级,表明反应局限在复合颗粒内纳米尺寸的反应对中,没有产生远程扩散长大,Cu 和 Al_2O_3 系原位复合。

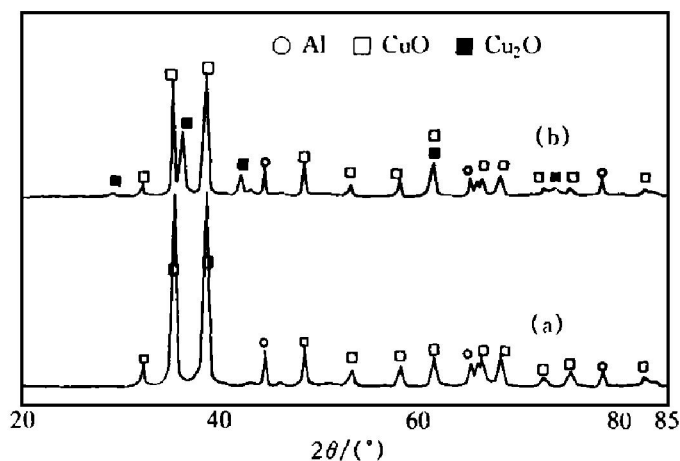


图3 20% Al/CuO 研磨粉末
加热前(a)后(b)的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of 20% Al/CuO powder milled for 2 h before (a) and after (b) heating

2.2 固态复合反应

按 $\text{Al} + \text{CuO} \rightarrow \text{CuAl}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 反应配比,Al 为 57%,CuO 为 43%。其高能球磨过程物相变化如图 4 所示。

随时间延长,组元间复合细化,至 6 h,发生复合反应,形成 CuAl_2 和 Al_2O_3 。

对研磨态的粉末进行 DSC 分析,结果见图 5,放热温区在 120~300 °C 之间。4 h 研磨的粉末放热效应最大,将其加热到 300 °C 做物相分析,结果见图 6,为 $\text{Al} + \text{CuAl}_2 + \text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$,表明研磨态粉末在较短时间内受研磨程度不一,形成的大量复合颗粒中,Al/CuO 还原对组元细化程度不同,有部分可在低温加热完全还原并和 Al 形成 CuAl_2 相;而部分则尚不能完全还原,仅形成 Cu_2O ,还有少量 CuO 未发生还原反应。在其后进一步研磨时,和单纯的还原反应相似,无 Cu_2O 产生,直接形成 $\text{CuAl}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$,说明研磨时的固态复合反应也与其 DSC 加热过程不同,温度不是影响固态

反应的唯一主要因素。在较高能量球磨时, 尽管温升可能达到 100~ 300 K, 但由于碰撞时间很短(10^{-5} s)^[8], 远小于 DSC 加热时间, 因此不发生分步还原。当还原反应在球磨条件下发生时, 还原出的细晶 Cu 和过量的 Al 原位形成 CuAl₂。

2.3 不同 Al 含量下固态反应

提高 Al 含量, Al/CuO 反应对除发生还原反应外, 还同时发生合成反应。图 7 为不同 Al

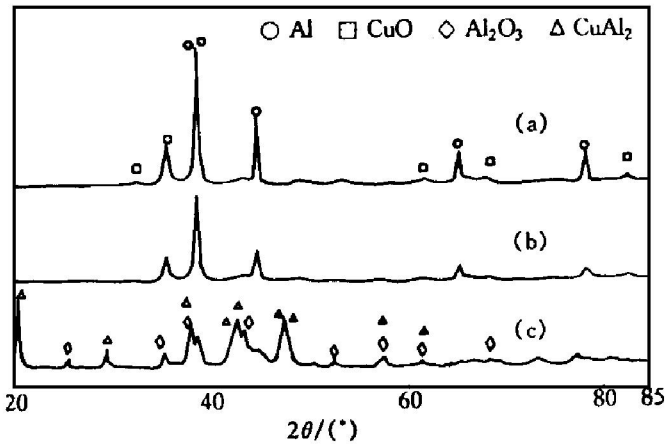


图 4 57% Al/CuO 粉末研磨不同时间的物相分析
Fig. 4 XRD patterns of 57% Al/CuO powder milled for different times
(a) —2 h; (b) —4 h; (c) —6 h

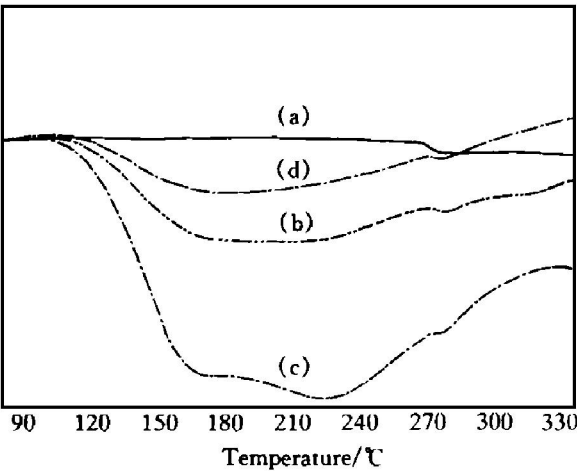


图 5 57% Al/CuO 粉末研磨不同时间的 DSC 分析
Fig. 5 DSC patterns of 57% Al/CuO powder milled for different times
(a) —0 h; (b) —2 h; (c) —4 h; (d) —6 h

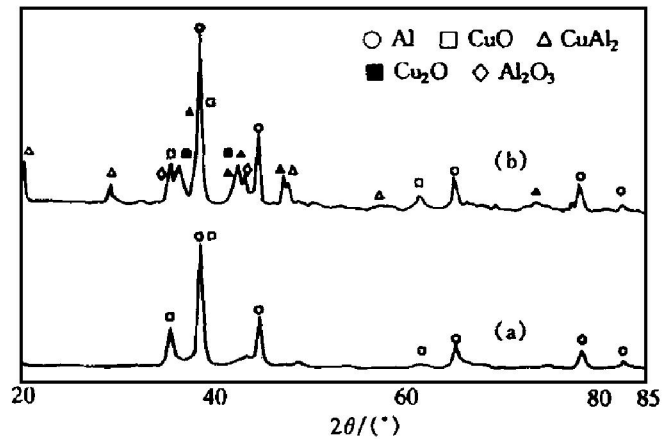


图 6 57% Al/CuO 粉末研磨 4 h 加热前(a)后(b)的 X 射线衍射谱
Fig. 6 XRD patterns of 57% Al/CuO powder milled for 4 h before (a) and after (b) heating

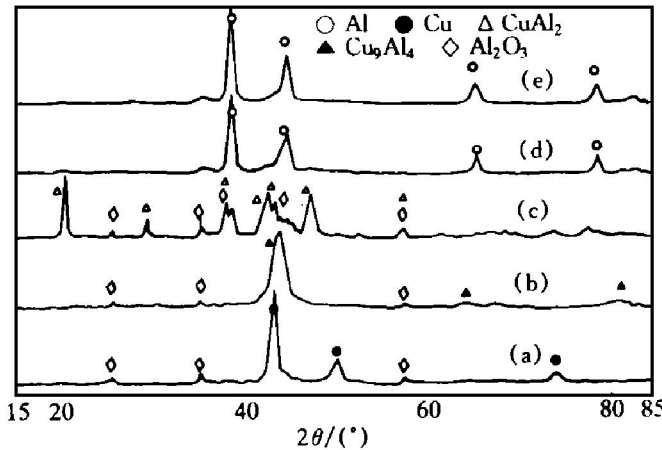


图 7 不同 Al 含量下 Al/CuO 研磨反应的 X 射线衍射谱
Fig. 7 XRD patterns of Al/CuO powders with different Al contents milled for 6 h
(a) —20%; (b) —35%; (c) —57%;
(d) —70%; (e) —85%

含量下高能球磨 Al/CuO 的最终反应结果, 随 Al 含量增加, 反应从单一还原反应生成纯 Cu, 向复合反应演变, 反应产物依次为 Cu₉Al₄, CuAl₂ 及 Al(Cu) 固溶体和 Al₂O₃ 的复合颗粒。比较图 2 与图 5, Al 含量低时, 其反应温区高, 且不能彻底还原; 而提高 Al 含量, 固态复合反应温区下降, 且可有完全还原反应发生。对比

图1和图4,可能的解释是,Al含量增加,Al/CuO反应对的晶粒细化程度增加,同时降低反应热效应产生的温升效果,固态复合反应在一个温度较低且范围较宽的温区进行,复合粉末呈现较典型的以扩散型反应为主的特征。

3 结论

(1) 高能球磨可使Al还原CuO,生成纳米晶纯Cu和Al₂O₃复合颗粒。高能球磨还原反应属于局部自蔓延过程。

(2) 增加Al含量,Al/CuO发生固态复合反应。随Al含量增加,反应产物依次为Cu₉Al₄, CuAl₂及Al(Cu)固溶体和Al₂O₃的复合颗粒。

(3) 固态复合反应过程呈现反应温区低且宽的固态扩散反应为主的特征。

REFERENCES

- 1 Koch C. *Anna Rev Mater Sci*, 1989, 19: 221.
- 2 Schaffer G B and McCormick P G. *Materials Forum*, 1992, 16(1): 91.
- 3 Xi Shengqi(席生岐), Zhou Jinen(周敬恩), Zhang Dongwen(张东文) *et al.* *Journal of Materials and Technology(材料科学与工艺)*, 1995, 3(4): 11.
- 4 Schaffer G B and McCormick P G. *Material Sci Forum*, 1992, 35(89-90): 779.
- 5 Xi Shengqi, Zhuo Jingen *et al.* *J Mater Sci Lett*, 1996, 15(2): 245.
- 6 Xi Shengqi, Zhou Jinen, Zhang Dongwen and Wang Xiaotian. *Materials Letters*, 1996, 26: 245.
- 7 Davis R M, McDermott B and Koch C C. *Metall Trans*, 1988, 19A (15): 2867.
- 8 Maurice D R and Courtney T H. *Metall Trans*, 1990, 21A(1): 289.

SOLID-STATE REACTION OF Al/ CuO COUPLE BY HIGH ENERGY BALL MILLING

Xi Shengqi, Qu Xiaoyan and Zheng Xiulin

School of Materials Science and Engineering,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China

Ma Mingliang, Zhou Jinen and Wang Xiaotian

School of Materials Science and Engineering,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China

ABSTRACT The solid state reaction of Al/CuO induced by high energy stirring ball milling was studied systematically. Chemically pure elemental Al and CuO powder with an Al mass percentage of 20, 35, 57, 70 and 85 were milled respectively. The ball milled powders were analyzed by X-ray diffractometry (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). When the amount of Al was under 20%, the reduction occurred only. When the amount of Al exceeded 20%, besides reduction, the synthesis reaction occurred simultaneously. The composite reaction existed in this reaction couple. As the amount of Al increased, the products were Cu₉Al₄, CuAl₂ and Al(Cu) solution+ Al₂O₃ respectively. The mechanisms of these two types of reaction during ball milling were discussed.

Key words solid state reaction Al/CuO reaction high energy ball milling

(编辑 彭超群)