

# Cu - Al 合金内氧化产物及其体积分数的测定

申玉田 崔春翔 徐艳姬 孟凡斌 王 如

(河北工业大学材料科学与工程学院 天津 300130)

**摘要** 利用萃取方法研究了 Cu - Al 合金的内氧化产物及其晶体结构,测定了  $Al_2O_3$  的体积分数.分析表明该方法简单、有效,既可用于内氧化的动力学研究,又可利用其进行定性定量分析,本实验条件下 Cu -  $Al_2O_3$  复合材料的增强体以晶内纳米  $\gamma - Al_2O_3$  为主,含有一定量的界面  $\theta - Al_2O_3$  和  $\alpha - Al_2O_3$ .

**关键词** 内氧化 萃取 体积分数 氧化铝变体 晶体结构

**中图分类号** TG172.82 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)04-0192-03

## CHARACTERIZATION OF INTERNAL OXIDES AND THEIR VOLUME FRACTION OF AN INTERNALLY OXIDIZED Cu - Al ALLOY

SHEN Yutian, CUI Chunxiang, XU Yanji, MENG Fanbin, WANG Ru

(School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

**ABSTRACT** The internal oxidation product and its crystalline structure of Cu - Al alloy have been investigated with extraction method in this paper, and the volume fraction of alumina has also been determined. The analysis indicates that this method is effective and easy to carry out, with which, both kinetic study of internal oxidation and qualitative and quantitative analysis of the formed internal oxides can be done. The reinforcements of Cu -  $Al_2O_3$  composites consist of a large amount of nano-crystalline  $\gamma - Al_2O_3$  and a certain amount of boundary  $\theta - Al_2O_3$  and  $\alpha - Al_2O_3$ .

**KEY WORDS** internal oxidation, extraction, volume fraction, alumina variety, crystalline structure

Cu - Al 合金经择优内氧化制备的弥散强化型 Cu -  $Al_2O_3$  复合材料,是近年来发展的一种新型复合材料.由于它集高热导率和电导率、高强度和优越的高温性能于一身<sup>[1,2]</sup>,而且有良好的抗蚀、抗磨损性能,因此在电极、触头、引线、旋转源中子靶等功能部件和燃烧室衬套、喷嘴衬、先进飞行器的机翼或叶片前缘等结构部件方面具有广阔的应用前景<sup>[3]</sup>.

Cu -  $Al_2O_3$  复合材料的性能直接取决于原位内氧化产物  $Al_2O_3$  的含量、尺寸、形态、结构及分布等.目前人们仅对  $Al_2O_3$  的尺寸、形态和分布等进行了一定的研究<sup>[4,5]</sup>,而对  $Al_2O_3$  的晶体结构、体积分数等则研究得很少.在复合材料的热导率、电导率和强度等的各种计算模型中,人们关心的又往往是第二相的体积分数而不是重量分数,因此对内氧化产物

进行物相分析和体积分数测定具有重要的理论意义和实际意义.但为了确保弥散强化铜具有高的热导率和电导率,第二相增强体的体积分数一般不超过 3%.由于  $Al_2O_3$  的含量太低, X-射线衍射方法的直接应用受到限制.为此本文利用腐蚀萃取方法研究了 Cu - Al 合金的内氧化产物及其晶体结构,测定了  $Al_2O_3$  的体积分数,并对内氧化产物的萃取进行了可行性分析.

### 1 实验方法

实验用粉末包括 Cu - 0.6 mass. % Al 氮气雾化合金粉、 $Cu_2O$  试剂和电解纯 Cu 粉,粒度分别为 60 目、300 目和 80 目. Cu - Al 合金粉与  $Cu_2O$  粉按化学计量比配料、混合,然后通入高纯氮气降低氧分压, 1223 K  $\times$  0.5 h 进行充分的内氧化处理.根据 Cu - Al 合金粉和  $Cu_2O$  的化学计量比计算  $Al_2O_3$  的理论体积分数.将得到的 100 g Cu -  $Al_2O_3$  粉末撒入在 30% 硝酸溶液中,并轻轻搅拌, Cu 基体将被溶解,生成  $Cu(NO_3)_2$  进入溶液,  $Al_2O_3$  则不溶解而沉

国家重点自然科学基金(2961080)和河北省自然科学基金(594086)资助项目.

收到初稿:2000-09-15;收到修改稿:2000-10-31

作者简介:申玉田,男,1970年生,博士,讲师

Tel:022-26570986 E-mail:shengyutian@eyou.com

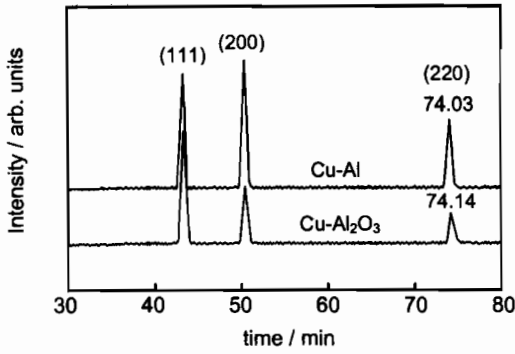


Fig.1 X-ray diffraction patterns of Cu-Al alloy and Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite

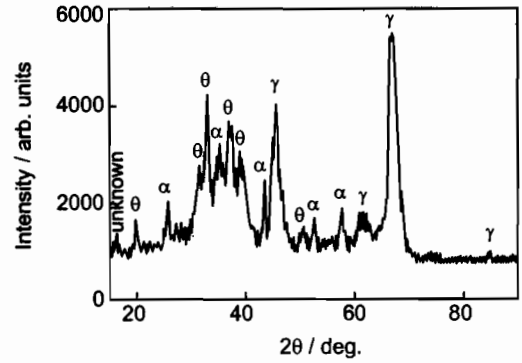


Fig.2 X-ray diffraction pattern of extracted powders. ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$  are different alumina varieties)

淀出来. 随后把沉积物和溶液一起反复过滤, 漂洗, 烘干, 最终得到一些极细的灰色粉末, 然后在 TG928 电光分析天平上称重, 并对粉末进行 X-射线衍射分析.

## 2 实验结果

### 2.1 内氧化产物

在一定的氧分压下, Cu-Al 合金的内氧化包括如下 3 个步骤: Cu<sub>2</sub>O 分解, 固溶态的 Al 从 Cu 基体中脱溶, [Al]<sub>Cu</sub> 与 [O]<sub>Cu</sub> 形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 结果 Cu<sub>2</sub>O 被还原为 Cu, Cu-Al 合金粉被内氧化为 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料粉末. 图 1 是内氧化前 Cu-Al 合金和内氧化所得 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料粉末的 X-射线衍射分析结果. Cu 基体晶格常数的变化可作为 Al 脱溶的证据. 图中所有的峰均对应基体 Cu 的衍射峰. 计算结果显示: 经过内氧化, Cu 的晶格常数由 3.620Å (Cu-Al) 减小到 3.6152Å (Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 这基本上等于纯 Cu 的晶格常数 (3.615Å). 表明, Al 已充分脱溶, 内氧化已进行得很完全. 由于本研究 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体积分数很小, 因此曲线 2 中没有发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰.

若要检测 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 需将内氧化粉末中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在不改变其数量和结构的前提下富集起来, 因此作了萃取处理. 图 2 即为萃取氧化物粉末的 X-射线衍射图谱及其标定结果. 分析可知, 粉末的组成以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主, 含有一定量的  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 可见, Cu-Al 合金经内氧化后, 固溶态的 Al 转变为 3

种形态的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $\gamma$ 、 $\alpha$  和  $\theta$ . 透射电镜的观察分析表明: 晶内生成了均匀弥散分布的纳米级  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子<sup>[2]</sup>, 大小平均 7 nm, 间距平均 30 nm, 如此细小的粒子可起到显著的弥散强化作用; 由于 Al 在各种界面的偏聚, 晶界、颗粒界上则生成了粒度较大的  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这与 X-射线衍射结果相一致.

### 2.2 体积分数的测定

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有多种结晶形态:  $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、 $\chi$ 、 $\kappa$ 、 $\beta$  和  $\alpha$  晶型<sup>[6,7]</sup>, 但主要有  $\alpha$  和  $\gamma$  两种. 除  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外的各种晶型或多或少程度上都接近于一种结构模型, 其中氧按在尖晶石立方结构中那样排列, 但氧离子位不是全部被占据, 而存在有不同程度的氧离子无序. 许多晶型没有热力学上的区别且没有稳定相, 多种晶型往往是向  $\alpha$  转变的过渡产物, 又因为许多产物的结构密切相关, 所以情况十分复杂, 文献也说法不一, 但不同晶型之间性能又有很大差别, 如表 1 所示. 正是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 变体结构的复杂性、亚稳性和粉末态决定了很难直接测定体积分数. 由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的重量分数可通过萃取氧化物粉末的称重来测定, 所以比较可行的方法是利用重量分数计算体积分数.

从上表看,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度相差很大, 由  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比重增加, 体积收缩约为 14.3%. 这里分别取 3.3g·cm<sup>-3</sup> (全  $\gamma$ )、3.97g·cm<sup>-3</sup> (全  $\alpha$ ) 和 3.635g·cm<sup>-3</sup> (平均值) 作为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度来计算 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的理论体积分数和萃取实测体积分数, 结果如表 2 所示. 由表可知, 由于

Table 1 Comparison between main alumina varieties

variety	density/g·cm <sup>-3</sup>	property	crystalline structure	particle size/nm	stability
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.97	low surface activity, high strength and hardness	h. c. p	>100	most stable
$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	medium	moderate	h. c. p <sup>[6]</sup> monoclinic <sup>[7]</sup>	medium	moderate
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2~3.4	high surface activity	cubic	10 or so	metastable

Table 2 The content of alumina reinforcement in Cu - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites

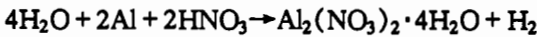
alumina density g·cm <sup>-3</sup>	proportion m <sub>Cu</sub> :m <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
		theoretical value		measurement value	
		mass %	Vol. %	mass %	Vol. %
3.3	21:1	1.082	2.88	1.055	2.81
3.97	21:1	1.082	2.41	1.055	2.35
3.635	21:1	1.082	2.64	1.055	2.56

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度不同, 计算出的体积分数相差很大. 目前各种文献上的计算结果也很不一致<sup>[8,9]</sup>, 原因就是没有考虑 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶型密度的变化. 实际情况往往是先估算不同晶型的含量, 进而估算 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度, 或者是借助其它手段先测定 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度, 最后再计算体积分数.

### 3 讨论

萃取实验可行与否的关键首先是 Al 和 Cu 溶于 HNO<sub>3</sub>, 但不影响 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量. 不同条件下可能的反应式如下<sup>[10]</sup>:

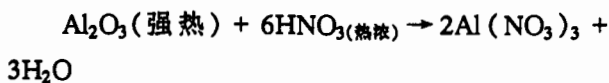
Al 与稀 HNO<sub>3</sub> 反应:



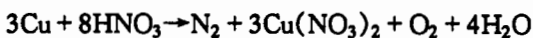
常温下 Al 与较高浓度的 HNO<sub>3</sub> 反应:



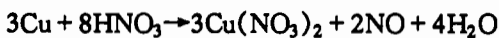
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶于强热浓 HNO<sub>3</sub>:



Cu 与 HNO<sub>3</sub> 在浓的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中反应:



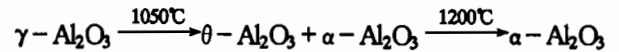
Cu 与稀 HNO<sub>3</sub> 反应:



由于萃取过程中使用低浓度的 HNO<sub>3</sub> 且不加热, 只是轻轻搅拌以使反应热尽快散失掉, 避免局部高温, 确保反应向着预期的方向进行, 因此本实验条件下 Al 和 Cu 将溶于 HNO<sub>3</sub>, 但不会影响 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量. 而内氧化过程中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成量随内氧化时间的延长而增多, 直至固溶 Al 被全部内氧化, 因此利用萃取方法测定不同内氧化时间下 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成量, 即可研究内氧化的动力学. 表 2 中萃取实测 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量比理论含量约少 2.5%, 这主要是如下三方面原因综合作用的结果: ①、γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子极其细小, 虽经反复过滤, 一定的损失仍不可避免, 从而导致实测值变小; ②、Al 仍有微小的平衡固溶度,

未被内氧化, 导致实测值变小; ③、原材料中含有微量不溶于 HNO<sub>3</sub> 的杂质, 导致实测值变大, 三方面综合作用的结果是实测值略微变小. 但从总体上已说明 1223 K × 0.5 h 的条件下内氧化已充分进行.

其次, 萃取实验不能导致 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶型转变. 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的各种变体中: γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有最小的粒度 (5 nm ~ 10 nm)、最低的密度和最高的活性; 而 α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则是最稳定的变体, 具有最大的粒度 (100 nm 以上) 和最高的密度, 其它变体可以看作是 γ → α 转变的过渡产物, 性质居于 γ 和 α 之间. 就 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒度而言, 弥散态的 γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向 α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的转变是一个聚集长大的过程. 聚集态 γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向 θ、α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 转变的温度条件为<sup>[6]</sup>:



本实验是在室温环境下进行, 故不存在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 变体的晶型转变, 因此萃取氧化物粉末可准确反映内氧化产物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的不同晶型和相对含量, 可利用其对物相进行定性、定量分析.

### 4 结论

(1) 内氧化产物萃取实验切实可行, 它既不改变 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量, 又不改变 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 变体的晶型, 因此既可利用其研究内氧化的动力学, 又可利用其进行定性定量分析.

(2) Cu - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的增强体以晶内纳米 γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主, 含有一定量的界面 θ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 α - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(3) 不同的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 变体密度相差很大, 增强体体积分数的计算必须首先确定 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的密度.

### 参考文献:

- [1] Michael S N, Carlos G L, Glenn E L. Metall. Mater. Trans., 1995, 26A(4): 859
- [2] 申玉田, 崔春翔, 孟凡斌等. 金属学报, 1999, 35(8): 888
- [3] Groza J, Gibeling J. Mater. Sci. Eng., 1993, 171A: 115
- [4] Groza J, Farrens S. Microstruct. Sci. 1992, 19: 689
- [5] Joanna G. J. Mater. Eng. Perform., 1992, 1(1): 113
- [6] 谢有畅, 邵美成. 结构化学(下册). 北京: 高等教育出版社, 1987. 170
- [7] 厉杜生. 金属催化剂结构. 北京: 化学工业出版社, 1985. 155
- [8] Broyles S E, Anderson K R, Groza J, et al. Metall. Mater. Trans., 1996, 27A(5): 1217
- [9] 潘允光. 仪表材料, 1987, 18(3): 174
- [10] 陈寿春, 唐春元, 于肇德. 重要无机化学反应. 上海: 上海科学技术出版社, 1994. 127