

TiB₂-Cu 基复合材料的燃烧合成研究

Study of TiB₂-Cu Composite by Combustion Synthesis

徐 强, 张幸红, 曲 伟, 韩杰才 (哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

XU Qiang, ZHANG Xing-hong, QU Wei, HAN Jie-cai

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 通过燃烧合成工艺制备了 TiB₂-40%Cu (质量分数) 基复合材料, 对复合材料的反应热力学、相组成以及微观组织进行了研究。热力学计算结果表明 TiB₂ 是最稳定的相, 中间相 Ti-Cu 化合物最终转变为 TiB₂ 相; XRD 结果显示复合材料的相组成为 TiB₂ 相和 Cu 相, 没有生成其他中间相; 微观组织观察表明, 合成产物组织致密, 增强体 TiB₂ 陶瓷颗粒尺寸细小, 形貌主要呈近等轴状和块状, Cu 作为金属粘结剂将 TiB₂ 陶瓷颗粒相互连接在一起, Cu 的存在促进了燃烧合成过程中材料的致密化行为。Cu 的加入使 TiB₂-Cu 基复合材料的致密度、弯曲强度和断裂韧性较 TiB₂ 纯陶瓷均有大幅度提高, 材料的强化机制为裂纹尖端塑性钝化机制。

关键词: TiB₂-Cu 基复合材料; 燃烧合成; 热力学; 微观组织; 性能

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 09-0014-04

Abstract: The quasi-static consolidation in uniaxial compression of combustion synthesized TiB₂-40% Cu (mass fraction) composite from Ti, B and Cu powders was investigated. Microstructure and properties of the composite was also studied by XRD, XEM, and EPMA. Thermodynamics of the system was calculated theoretically. The results show that the TiB₂ is stable phase in the composite. Interphase TiCu can convert into stable phase. Only TiB₂ and Cu phases, without other phases, exist in the synthesized product. It is consistent with the calculated result of thermodynamics. The microstructure is dense. Fine TiB₂ reinforcement grows in near equivalent axis-like and block-like shapes. Copper as binder phase exists between TiB₂ and TiB₂ particles. It is shown that copper improves the densification behavior during combustion synthesis. The relative density, bend strength and fracture toughness of TiB₂-Cu composite is much higher than those of TiB₂ ceramic. Crack-tip plastic blunting by a ductile metallic phase and crack deflection by the stress due to the difference of thermal expansion coefficient and elastic modulus between TiB₂ and Cu are the principal mechanisms of toughness improvement of the composite.

Key words: TiB₂-Cu composite; combustion synthesis; thermodynamics; microstructure; property

铜由于具有优异的热性能、耐腐蚀性能及工艺性能, 已经在航天、航空、电子和机械制造等行业得到了广泛的应用^[1-3]。但是纯铜在室温下的强度较低, 尤其是高温下抵抗变形的能力更低, 难以满足现代工业发展的需要。为了提高铜的综合性能, 近年来发展了陶瓷颗粒增强铜基复合材料^[4,5], 这些材料具有优异的热导率、电导率和耐磨损性, 高温强度持久和微观组织稳定等综合性能。众所周知, TiB₂ 具有高的硬度和刚度, 而且, 与大多数陶瓷材料相比, 它还具有较高的导电率和导热率^[6]。将 TiB₂ 添加到金属基体中能够大大提高材料的刚度、硬度和耐磨性能, 降低材料的热膨胀系数。材料的导电率和导热率虽然有所降低, 但与其他大多数陶瓷增强体相比, 下降程度要小得多^[7]。因此, 最近 TiB₂-Cu 基复合材料已经引起了

广泛的关注^[8,9]。TiB₂-Cu 基复合材料的制备方法主要有热等静压、粉末冶金、机械合金化等, 但在公开文献上还很少有采用燃烧合成工艺来制备该种复合材料的报道, 为此, 本研究充分利用燃烧合成工艺的独特优点^[10], 通过 Ti 与 B 的燃烧合成反应原位生成 TiB₂ 颗粒增强 Cu 基复合材料, 并研究其组织和性能。

1 实验方法

实验用原材料为 Ti 粉 (粒径 44μm, 纯度 99.5%)、Cu 粉 (粒径 44μm, 纯度 99.6%) 和 B 粉 (粒径 1μm, 纯度 90%, 无定形)。首先将 Ti 粉和 B 粉按燃烧合成反应的摩尔比 1:2 进行配料, 然后再按 TiB₂-40%Cu (质量分数) 的配比添加 Cu 粉, 将配好的原料放入不锈钢球磨罐中干混 24h, 从混好

的原料中称量 250g 装入冷压模具中, 40MPa 压力下压制成直径为 55mm, 高为 35mm, 相对密度为 55% 左右的圆柱状预制坯。然后将预制坯放入自行设计的 SHS 反应器中, 反应器装置示意图如图 1 所示。通过引燃 Ti 和 B₄C 的混合粉末, 利用 Ti 和 B₄C 反应生成 TiB₂ 和 TiC 放出的高热量激发预制坯的自蔓延燃烧合成反应, 燃烧反应结束后迅速施加 180MPa 左右的高压压力, 一步实现材料致密化。为了和 TiB₂-Cu 基复合材料比较, 利用同样的工艺还制备了不含 Cu 的纯 TiB₂ 陶瓷。

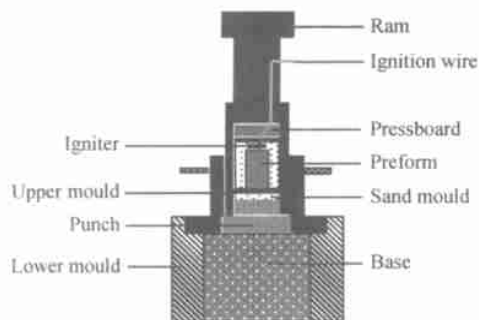


图 1 SHS 反应器装置示意图
Fig. 1 Equipment of SHS reactor

利用电火花线切割将 SHS 合成的材料加工成各种尺寸的试样供测试用。反应产物的相组成分析在日本理学电机 (Rigaku) D/max- τ B 旋转阳极 X 射线衍射分析仪 (XRD) 上进行; 显微组织观察在日立 S-570 扫描电镜上和电子探针上进行; 采用阿基米德法在光电分析天平 (精度为 0.0001g) 上测量试样的实际密度; 在 HRD-150 型电动洛氏硬度计上测量洛氏硬度 HRA; 弯曲强度和断裂韧性在 Instron-1186 电子万能试验机上进行, 采用三点弯曲法, 弯曲强度试样尺寸为 5mm × 5mm × 35mm, 跨距 30mm, 断裂韧性试样尺寸为 2mm × 4mm × 22mm, 受拉面中心部位开一切口, 深度 2mm, 宽度 0.2mm, 跨距 16mm。

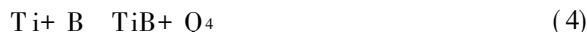
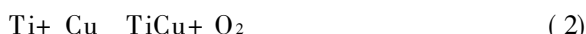
2 结果与讨论

2.1 反应生成物的热力学分析

Ti-B-Cu 体系在燃烧合成过程中发生放热反应:



根据 Ti-Cu 二元相图^[11]可知, (1) 式中 Ti 和 Cu 的摩尔比比较接近于生成 TiCu 相的比例, 也就是说, 在燃烧合成反应过程中, Ti 和 Cu 可能会形成 TiCu 相。因此在燃烧合成过程中, 可能发生以下化学反应



为了确定反应进行的方向和最终产物的相组成, 根据热力学数据^[11, 12], 对该体系中产物的反应生成自由能进行了理论计算, 结果示于图 2。从图中可以看出, 在该体系中, TiB₂ 的反应生成自由能最低, 是最稳定的相, 而 TiCu 中间相的自由能虽然也是负值, 但数值较小, 在该体系中不是稳定相, 即使在燃烧合成过程中生成, 最终也会全部转变为 TiB₂ 稳定相, 反应方程如下:

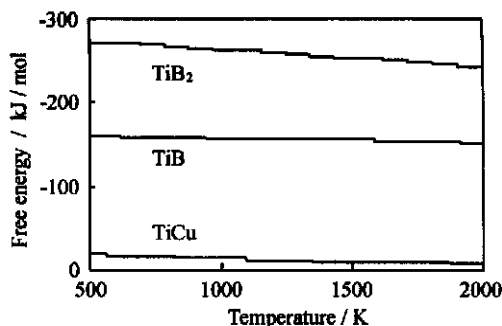


图 2 产物的反应自由能与温度的关系
Fig. 2 Relation of reaction free energy of product and temperature

2.2 材料的相组成

图 3 是用燃烧合成法制备的 TiB₂-Cu 基复合材料的 X 射线衍射图谱。可以看出, 除了 TiB₂ 相和 Cu 相生成以外, 没有其他相生成, 说明 Ti 与 B 的反应

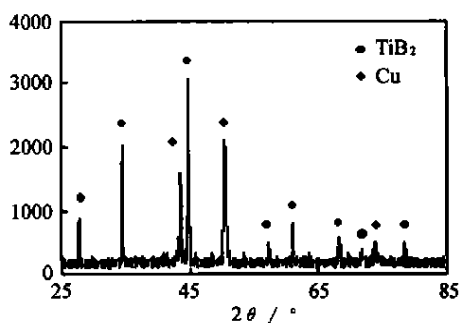


图 3 基复合材料的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of TiB₂-Cu composite

非常彻底, 这一结果与热力学计算结果吻合。可见用燃烧合成法可以获得理想的 TiB₂-Cu 基复合材料。

2.3 材料的微观组织与性能

TiB₂-Cu 基复合材料的 SEM 照片如图 4 所示, 其中, a 图是 TiB₂-Cu 基复合材料的低倍照片, 可以看出, 燃烧合成的 TiB₂-Cu 基复合材料组织较为致密, 几乎看不出明显的孔洞存在, 材料的相对密度经阿基

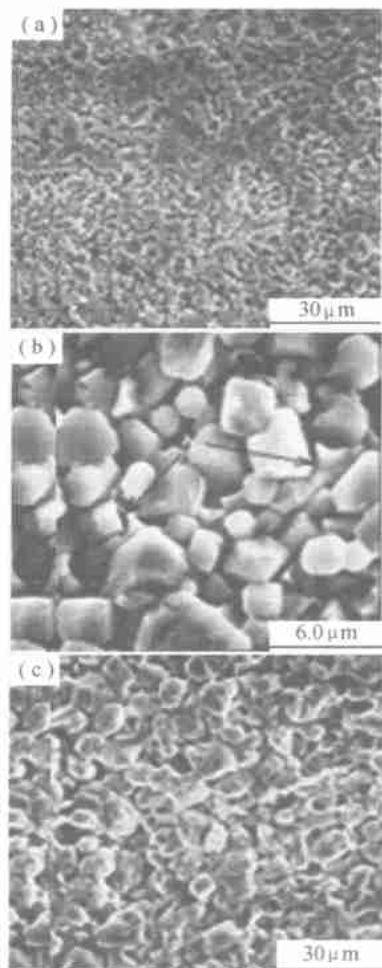


图4 TiB₂-Cu 基复合材料和 TiB₂ 陶瓷的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of TiB₂-Cu composite and TiB₂ ceramic (a) low magnification of TiB₂-Cu; (b) high magnification of TiB₂-Cu composite; (c) TiB₂

这也验证了 XRD 的测试结果。TiB₂ 颗粒是在熔融的金属 Cu 中原位生成, 因而界面结合较好, 但是仔细观察, 仍然可以发现 TiB₂-Cu 金属陶瓷的粘结相与陶瓷颗粒的界面处存在有结合不牢的现象, 有的界面处甚至部分脱开, 如图中箭头所指。首先是因为金属 Cu 与 TiB₂ 陶瓷之间的润湿角在真空中为 142°^[63], 如此差的润湿性必然导致界面处结合不好; 其次是由于 TiB₂ 颗粒与金属 Cu 的热膨胀系数和弹性模量相差较大, 冷却时在结合不好的陶瓷和金属界面处将会产生较大的热应力, 从而在该界面处易于产生裂纹, 即部分脱开。

为了研究金属 Cu 的添加对材料微观组织的影响, 图 4c 中还示出了纯 TiB₂ 陶瓷材料的 SEM 照片以示比较。可以发现, 纯 TiB₂ 陶瓷材料中的 TiB₂ 颗粒尺寸明显大于 TiB₂-Cu 基复合材料中的 TiB₂ 颗粒尺寸, 这是因为金属 Cu 大大降低了燃烧合成制备过程中的反应温度, 有利于燃烧合成过程的控制, 得到细化的组织。由此可见, 金属 Cu 的加入不仅起到了粘结剂的作用, 而且充当了稀释剂的作用。

材料的背散射电子照片以及 Ti 和 Cu 的面扫描结果如图 5 所示。可以看出, 金属 Cu 在 TiB₂-Cu 基复合材料中的分布不太均匀, 这可能是因为混料不均匀和 TiB₂ 与 Cu 的润湿性差造成的。

经实验测定, TiB₂-Cu 基复合材料和 TiB₂ 陶瓷材料的力学性能如表 1 所示。可见, 由于金属 Cu 的加入, TiB₂-Cu 基复合材料的致密度、弯曲强度和断裂韧性均大幅度提高。由于粘结剂 Cu 的熔点只有 1083℃, 在燃烧合成过程中将发生熔化, 此时熔融的 Cu 处于液相流动状态, 在加压过程中能有效的填充已原位生成的 TiB₂ 颗粒间缝隙, 同时对 TiB₂ 颗粒的重排提供润滑, 因而 Cu 的加入明显改善了材料的致密化行为。

由于 TiB₂-Cu 基复合材料致密度的提高, 因而材料的弯曲强度也相应的提高。另外, 由于 Cu 的加入使 TiB₂ 陶瓷颗粒细化, 由位错塞积理论可知, 晶粒越细, 塞积的位错环数越多, 促使相邻晶粒中的位错源启动所需的外加切应力越大, 从而使材料的强度提高。

TiB₂-Cu 基复合材料的断裂韧性较纯 TiB₂ 陶瓷有较大提高, 这是由于 TiB₂ 颗粒与 Cu 基体之间热膨胀系数和弹性模量上存在的差量, 从而在基体中产生应力, 当裂纹扩展到第二相 TiB₂ 颗粒周围时, 与应力交互作用造成裂纹偏转或绕道, 从而消耗了裂纹扩展能, 提高了材料的断裂韧性。另外, K. Hirano^[14]认为陶瓷材料的断裂韧性可以通过添加一定量的金属得到改善, 这种韧化机制被称为裂纹尖端塑性钝化机制。本研究中, 由于金属 Cu 所产生的裂纹尖端塑性钝

米德排水法精确测量后计算为 96.1%。b 图是 TiB₂-Cu 基复合材料在高放大率下的组织形貌, 可见燃烧合成的 TiB₂ 陶瓷颗粒形态主要呈近等轴状和块状, 完全不同于 P. Yih^[6]等人用热压法制得的 TiB₂ 陶瓷颗粒片状形态。TiB₂ 陶瓷颗粒的尺寸细小, 但不太均匀, 较大的颗粒尺寸为 6μm, 较小的颗粒尺寸仅为 1μm 左右。分析认为, TiB₂ 陶瓷颗粒的形成机制主要是溶解-析出机制, 尺寸大的 TiB₂ 陶瓷颗粒是由先形成的 TiB₂ 小颗粒相互靠近烧结而形成的。从 b 图中还可发现在 TiB₂ 陶瓷颗粒与颗粒之间的接触处存在着一层类似粘结剂的物质, 通过能谱分析, 证明是金属 Cu, 这表明 Cu 作为金属粘结剂将 TiB₂ 陶瓷颗粒连接在一起, 这在很大程度上促进了燃烧合成过程中材料的致密化行为。由于 TiB₂ 颗粒与金属 Cu 即使在高温下也不发生化学反应, 因而 TiB₂ 颗粒与金属 Cu 的界面结合处非常干净, 没有其他中间产物生成,

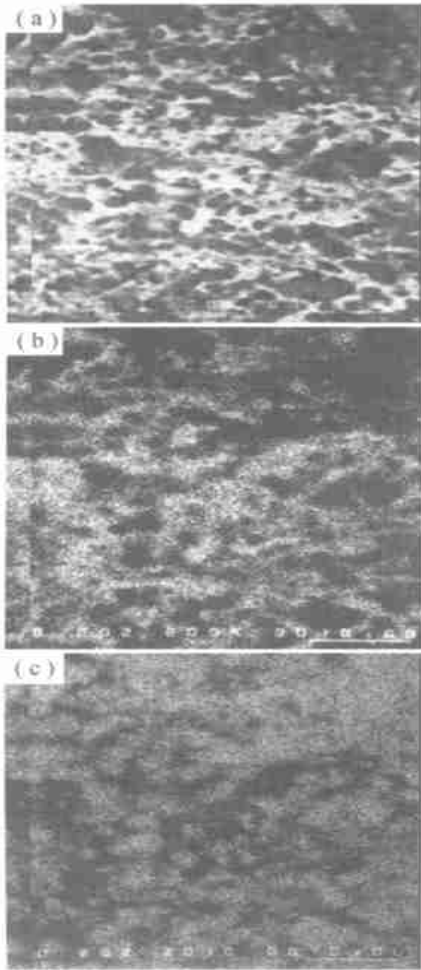


图 5 TiB₂-Cu 基复合材料的背散射电子象
(a) 及元素面扫描图, (b) Cu 和 (c) Ti
Fig. 5 Backscattered electron image of TiB₂-Cu composite
(a) and X-ray dot maps of element (b) copper, (c) titanium

表 1 TiB₂-Cu 基复合材料的力学性能
Table 1 Mechanical properties of TiB₂-Cu composite

材料	密度 / (g/cm ³)	致密度 / %	硬度 / HRA	弯曲强度 / MPa	断裂韧性 / MPa · m ^{1/2}
TiB ₂ -Cu	5.417	96.1	76.5	583	8.32
TiB ₂	4.13	91.4	82	424.8	4.71

化效应, 提高了 TiB₂-Cu 基复合材料的断裂韧性。

3 结论

采用燃烧合成工艺制备了致密度为 96.1% 的 TiB₂-Cu 基复合材料, 反应热力学计算结果表明, TiB₂ 是燃烧合成产物中最稳定的相, 可能生成的中间相 TiCu 最终都会转变为 TiB₂ 相。XRD 显示合成产物的相组成为 TiB₂ 和 Cu, 没有其他相生成, 与热力学计算结果相吻合。合成产物具有较致密的组织, TiB₂ 陶

瓷颗粒尺寸细小, 形貌呈近等轴状和块状, 会聚在 TiB₂ 陶瓷颗粒交界处的金属 Cu, 在复合材料中起粘结剂和稀释剂的作用。Cu 的存在既促进了燃烧合成过程中材料的致密化行为, 又改善了材料的性能, 使复合材料的致密度、弯曲强度和断裂韧性均大幅度提高, 材料的韧化机制为裂纹尖端塑性钝化机制。

参考文献

[1] J. R. Groza, J. C. Gibeling. Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper[J]. Materials Science and Engineering A. 1993, 171: 115—125.

[2] J. Y. Park, S. J. Oh, C. H. Jung, et al. Al₂O₃-dispersed Cu prepared by the combustion synthesized powder[J]. Journal of Materials Science Letters. 1999, 18: 67—70.

[3] Joanna Groza. Heat-resistant Dispersion-strengthened copper alloys [J]. Journal of Materials Engineering and Performance. 1992, 1 (1): 113—121.

[4] Yu. V. Baikalova, O. I. Lomovsky. Solid state synthesis of tungsten carbide in an inert copper matrix [J]. Journal of Alloys and Compounds. 2000, 297: 87—91.

[5] L. Lu, J. Y. H. Fuh, Z. D. Chen, et al. In situ formation of TiC composite using selective laser melting [J]. Materials Research Bulletin. 2000, 35: 1555—1561.

[6] P. Yih, et al. Titanium diboride copper-matrix composites [J]. Journal of Materials Science. 1997, 32: 1703—1709.

[7] Z. Y. Ma, S. C. Tjong. High temperature creep behavior of in-situ TiB₂ particulate reinforced copper-based composite. Materials Science and Engineering A. 2000, 284: 70—76.

[8] Pay Yih, Deborah D. L. Chung. Powder metallurgy fabrication of metal matrix composites using coated fillers. The International Journal of Powder Metallurgy. 1995, 31 (4): 335—340.

[9] Jongsang Lee, Nack J. Kim, et al. The influence of reinforced particle fracture on strengthening of spray formed Cu-TiB₂ composite [J]. Scripta Materialia. 1998, 39 (8): 1063—1069.

[10] John J. Moore and H. J. Feng. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I: Reaction Parameters [J]. Progress in Materials Science. 1995, 39: 243—273.

[11] J. L. Murray. The Cu-Ti (Copper-Titanium) system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1983, 4 (1): 81—95D.

[12] 梁英教, 车荫昌. 无机热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社. 1994.

[13] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料 [J]. 北京: 冶金工业出版社. 1995.

[14] K. Hirano. Toughening mechanism for ceramics by a ductile metallic phase [J]. Journal of Materials Science Letters. 1994, 13: 1219—1221.

基金项目: 本项目受哈尔滨工业大学校科学基金资助 (项目号: HIT200041), 中国博士后基金资助
收稿日期: 2002-01-28; 修改日期: 2002-03-20
作者简介: 徐强 (1976-), 男, 籍贯安徽省, 博士研究生, 联系地址: 哈尔滨工业大学复合材料研究所 1247# (15000)。