

机械合金化结合热压烧结制备(TiC+TiB₂)/Cu 复合材料

贾磊¹, 岳明娟¹, 王琛², 谢辉³, 吕振林¹

(1. 西安理工大学 陕西省电工材料与熔渗技术重点实验室, 陕西 西安 710048)

(2. 西安职业技术学院, 陕西 西安 710032)

(3. 西安航空学院, 陕西 西安 710077)

摘 要: 通过对 Ti-B₄C 体系进行机械合金化, 随后将其与 Cu 粉进行混合和热压烧结制备了(TiC+TiB₂)/Cu 复合材料。研究表明, 机械合金化促使 B₄C 粉末分解并向 Ti 粉末中的固溶形成 Ti-C-B 的三元混合体系, 有效降低了 Ti-B₄C 体系的反应温度, 并在随后的热压烧结中生成(TiC+TiB₂), 其原因是在 Ti-C-B 体系中生成 TiB₂ 相比 TiB 具有更低的吉布斯自由能变。当增强相含量较低时, 强化相颗粒细小弥散地分布在铜基体中, 且与基体界面结合良好, 可显著提高复合材料的硬度; 但随着含量的增加, 强化相的团聚现象加剧, 与基体的界面结合方式也转变为简单的机械包裹, 其强化效应并不能得以体现。此外, 由于机械合金化提高了 Ti-B₄C 体系反应的活性, 有效地避免了 Ti 向铜基体中的固溶, 当增强相的设计含量为 15 vol% 时所制备的(TiC+TiB₂)/Cu 复合材料与直接混合 Cu-Ti-B₄C 粉末制备的复合材料相比导电率大幅提升。

关键词: 机械合金化; 热压烧结; (TiC+TiB₂)/Cu 复合材料; 导电率和硬度

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1567-06

铜及其合金因具有高的导电和导热性及优异的可加工性能而被广泛应用于电力、电子和仪表等领域。现代科学和工业的快速发展对铜合金提出了更为严格的性能要求, 即在保持高导电性的同时还需兼具高的强度和硬度、良好的耐磨性和耐电弧烧蚀特性等。通过引入高硬度和弹性模量以及优异耐磨性的陶瓷颗粒进行复合化有望满足上述性能要求, 如 Al₂O₃、MoSi₂、TiB₂、SiC 和石墨等^[1,2]。

由于 TiC、TiB 和 TiB₂ 陶瓷相具有高的熔点、硬度、弹性模量和导电率、良好的耐磨性以及低的热膨胀系数, 且可通过 Ti-B₄C 体系反应原位生成、界面结合良好, 被认为是最理想的强化相, 故 Ti-B₄C 体系原位反应被广泛用于强化 Fe、Cu、Ni 等金属基体^[3-5]。然而, Ti-B₄C 体系的原位反应温度较高(约 950 °C)^[6], 在铜基复合材料适合的烧结温度范围(<950 °C)内不能确保其反应的顺利进行; 若通过液相成形方法引入 Ti-B₄C 反应体系, 则 Ti 将不可避免地固溶进入铜基体, 导致导电率急剧降低^[7]。因此, 要采用固相烧结在铜基体中原位生成 TiC、TiB 或 TiB₂ 相, 必须首先降低 TiB₄C 体系的反应温度。

机械合金化过程中粉末经磨球的碰撞、挤压、摩

擦、破碎, 使新鲜的表面不断地暴露出来, 再加上粉末细化, 大大增加了反应接触面积, 缩短了扩散距离, 极大地减少了扩散速率对反应动力的限制, 可提高固态反应的速率、降低粉末的原位反应温度^[8]。因此, 本实验拟通过机械合金化降低 Ti-B₄C 体系的反应温度, 使其在适合 Cu 基体的烧结温度下实现原位反应, 从而制备(TiC+TiB₂)/Cu 复合材料。

1 实 验

首先将纯 Ti 粉(99.9%, 20 μm)与 B₄C 粉末(99.9%, 0.5 μm)混合 3 h, 拟按方程(1)进行反应, 故 Ti 与 B₄C 粉末的摩尔比为 5:1。



其次, 将混合好的 Ti-B₄C 粉体装入不锈钢球磨罐中, 加入直径为 3 和 8 mm 的 ZrO₂ 球(总球料比为 10:1, 大小球质量比为 1:4)。为避免粉体氧化通入氩气进行保护, 并加入 1%(质量分数)的乙醇作为过程控制剂。机械合金化在 QM-ISP4 高能行星式球磨机上进行, 采用间歇式球磨, 即每球磨 15 min 后停 15 min, 转速为 300 r/min, 每累计球磨 10 h 后取出少量粉体用于后续分析, 总球磨时间为 40 h。

收稿日期: 2017-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(51601143/U1502274); 陕西省国际科技合作与交流计划(2017KW-021); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(17JS082); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2014JM2-5042)

作者简介: 贾磊, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, E-mail: xautjialei@hotmail.com

最后,将球磨 40 h 的 Ti-B₄C 粉末与 Cu 粉按照生成 5 vol%, 10 vol%, 15 vol%, 20 vol% 和 30 vol% 的 (TiC+TiB) 进行配比,并在 900 °C 下热压烧结 1 h, 压力为 30 MPa, 真空度 <10⁻² Pa。

利用 X 射线衍射仪分析粉末体系以及复合材料的相组成;采用激光粒度分析仪测量粉末的粒度;使用场发射扫描电镜观察粉末形貌;采用能谱分析考察增强相与基体的界面结合情况;利用维氏硬度计和涡流电导仪分别测量复合材料的室温硬度和导电率。

2 结果与分析

2.1 机械合金化对 Ti-B₄C 体系的影响

2.1.1 相组成

图 1 为 Ti-B₄C 体系球磨不同时间后的 XRD 谱图。从图中可看出,未球磨的粉末由 α -Ti 和 B₄C 两相组成,其中 α -Ti 相对应的衍射峰窄而高,而 B₄C 对应的衍射峰较弱,明显低于其加入量(18.33%),这可能是由其粒度较小以及对射线的吸收特性造成的。球磨 10 h 后衍射峰的位置与未球磨的粉末基本相似,但高度均有所降低,特别是 B₄C 对应的衍射峰($2\theta=24^\circ$)几乎消失。当球磨时间增加到 20 h 时, α -Ti 相对应的衍射峰高度继续降低且出现宽化,局部($2\theta=35^\circ\sim 41^\circ$)呈现非晶特征;同时,在 $2\theta=59^\circ$ 附近出现了微弱的衍射峰,尽管不能准确确定其相结构,但该位置的衍射峰与大多数 Ti-B 化合物(TiB_x)能吻合,表明球磨过程中可能出现了新相。随着球磨时间的进一步延长, α -Ti 相对应衍射峰继续宽化和减弱,非晶特征更为明显。

2.1.2 粒度分布

图 2 为 Ti-B₄C 体系球磨不同时间后的粒度分布。从图中可看出,随着球磨时间的增加,混合体系的平均粒度先增加后降低,这是典型的塑性粉末体系球磨时粒度的变化特征^[9]。

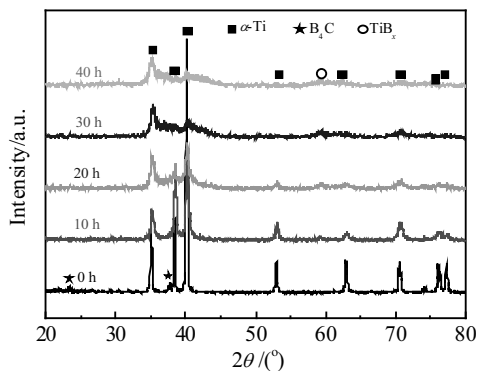


图 1 Ti-B₄C 混合体系球磨不同时间后的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Ti-B₄C powder mixture after ball milling for different time

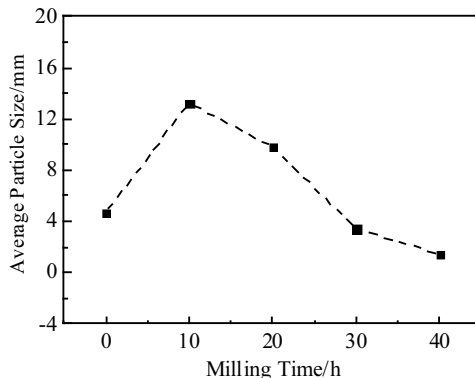


图 2 Ti-B₄C 体系球磨不同时间后的粒度变化

Fig.2 Particle size of Ti-B₄C powder mixture after ball milling for different time

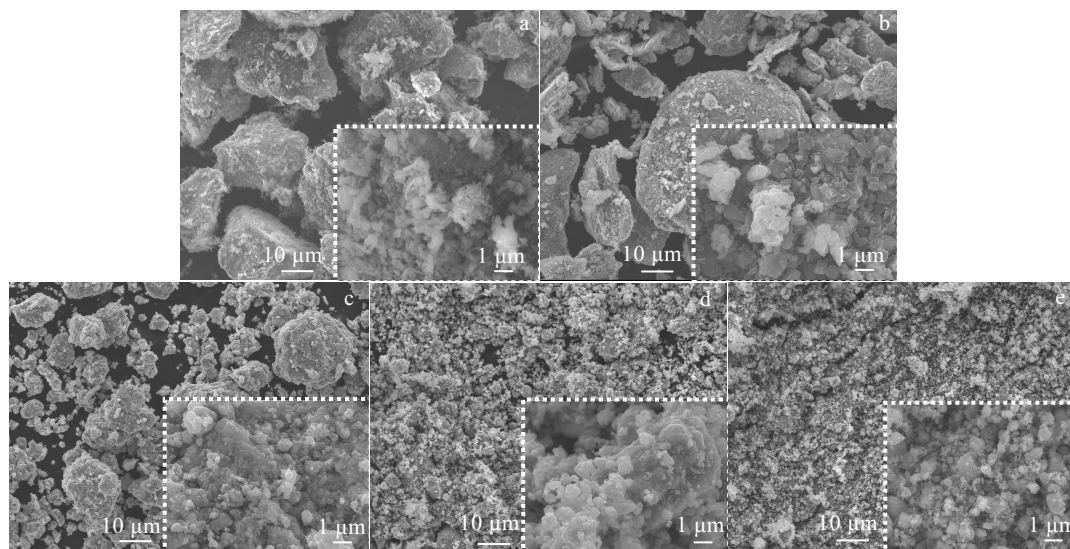
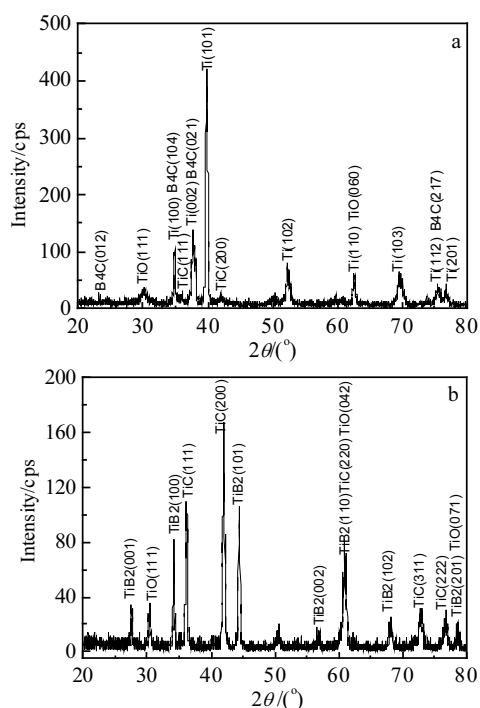
值得注意的是,在球磨初期,混合粉末体系仍呈现与未球磨的混合粉末相似的双峰特征,意味着混合体系中 Ti 和 B₄C 粉末大部分仍是彼此分开,而当球磨超过 30 h 后,粉末体系呈单峰形貌,而其平均粒度介于 Ti 和 B₄C 粉末之间,表明 B₄C 可能与 Ti 完全结合。

2.1.3 微观形貌

Ti-B₄C 体系球磨不同时间后的形貌如图 3 所示。不难发现,未球磨的混合粉末主要由大颗粒(20~30 μm)及其表面弥散分布的细小粉末(约 1 μm)组成(图 3a)。结合图 1 所示的 XRD 图谱可以确定,大颗粒为 Ti 粉末,细小的粉末为 B₄C 粉末。当球磨时间为 10 h 时,钛粉末呈细小的扁平状和粗大的球形两种不同形态,这是 Ti 粉末在磨球的作用下发生塑性变形的结果,Ti 粉末表面仍可清晰地看到细小的 B₄C 粉末(图 3b)。20 h 球磨后粉末的形貌与 10 h 球磨的形貌基本一致,只是粉末的粒度有所降低,这是由于塑性变形过大后应力集中导致的破碎(图 3c)。球磨 30 和 40 h 后粉末的尺寸相对较为均匀,特别是球磨 40 h 后,混合粉末体系几乎全部由直径为 1~2 μm 的细小粉末组成(图 3d 和 3e)。

2.1.4 原位反应温度

为了验证机械合金化处理是否能降低 Ti-B₄C 体系的反应温度,将未球磨和球磨 40 h 后的 Ti-B₄C 混合粉末在 700 °C (低于文献报道的反应起始温度 950 °C^[6]) 进行真空退火处理,获得粉末的 XRD 图谱如图 4 所示。从图中可看出,未球磨的混合粉末退火处理后粉末的 XRD 图谱(图 4a)与退火前(图 1)基本一致,其中少量 TiO_x 是由于钛粉末的部分氧化的结果,表明 700 °C 不足以促使 Ti-B₄C 体系发生原位反应。球磨 40 h 后的粉末退火后主要由 TiC 和 TiB₂ 组成(图

图 3 Ti-B₄C 混合粉末体系球磨不同时间后的微观形貌Fig.3 Morphologies of Ti-B₄C powder mixture after ball milling for 0 h (a), 10 h (b), 20 h (c), 30 h (d) and 40 h (e)图 4 球磨前后 Ti-B₄C 体系在 700 °C 退火处理后 XRD 谱图Fig.4 XRD patterns of un-milled (a) and ball milled (b) Ti-B₄C mixture anneal at 700 °C

4b), 表明在 700 °C 下 Ti 与 B₄C 粉末即可发生原位反应, 说明机械合金化确实可以降低 Ti-B₄C 的原位反应温度。

2.2 (TiC+TiB₂)/Cu 复合材料性能与组织

2.2.1 显微组织

图 5 为不同增强相含量的复合材料的显微组织。

可以看出, 当增强颗粒的体积分数为 5 vol% 和 10 vol% 时, 增强颗粒整体的分散比较均匀, 增强颗粒的尺寸也比较细小。随着增强颗粒体积分数的增加, 颗粒呈现出 2 种完全不同的尺度, 大尺度颗粒的数量逐渐增多, 颗粒也越来越大。这是由于增强相的含量增加后, 增强相自身之间接触的机会就会增加, 细小的 Ti-B₄C 原始粉末容易出现团聚现象, 导致产物颗粒尺度增加。

2.2.2 复合材料的界面结合状况

图 6 为不同尺寸的增强颗粒和基体结合界面处的能谱线扫描分析结果。尺寸较大的增强颗粒与基体的界面处成分突变, 能谱线扫描曲线变化很陡, 没有过渡层的出现, 如图 6c 所示; 而尺寸较小的增强颗粒与基体界面处曲线过渡平缓, 如图 6d 所示。因此, 大尺寸的增强颗粒与基体的结合方式应以简单的机械包裹为主, 而细小的增强颗粒与基体的结合方式更多是冶金结合。

2.2.3 硬度和导电率

图 7 为复合材料的硬度和导电率与增强颗粒含量之间的关系曲线。可明显看出, 随着增强颗粒含量的增加, 复合材料的硬度先迅速提高, 然后逐渐趋于平稳。结合图 5 所示的显微组织可认为, 硬度提高的主要原因是 Ti-B₄C 原位反应所生成的 TiC 和 TiB₂ 颗粒的第二相强化。然而, 随着体积分数提高增强相逐渐团聚成大颗粒, 但大颗粒与铜基体以简单的机械包裹为主, 其强化效应不能充分发挥, 导致硬度不再提高。另一方面, 复合材料的导电率随强化相含量的增加而

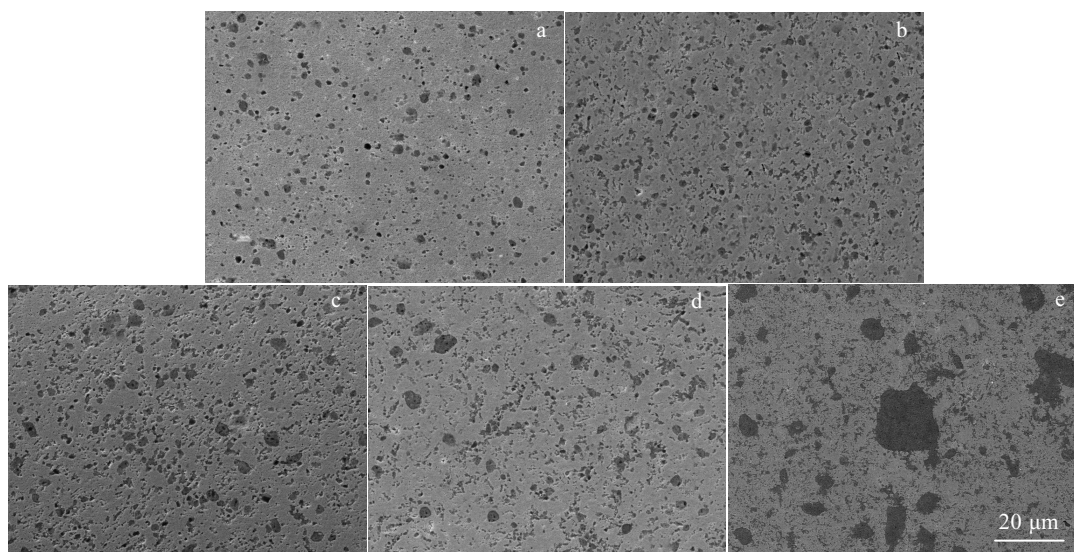


图 5 不同增强相含量的复合材料的显微组织

Fig.5 Microstructures of composites with reinforcements of 5vol% (a), 10vol% (b), 15vol% (c), 20vol% (d) and 30vol% (e)

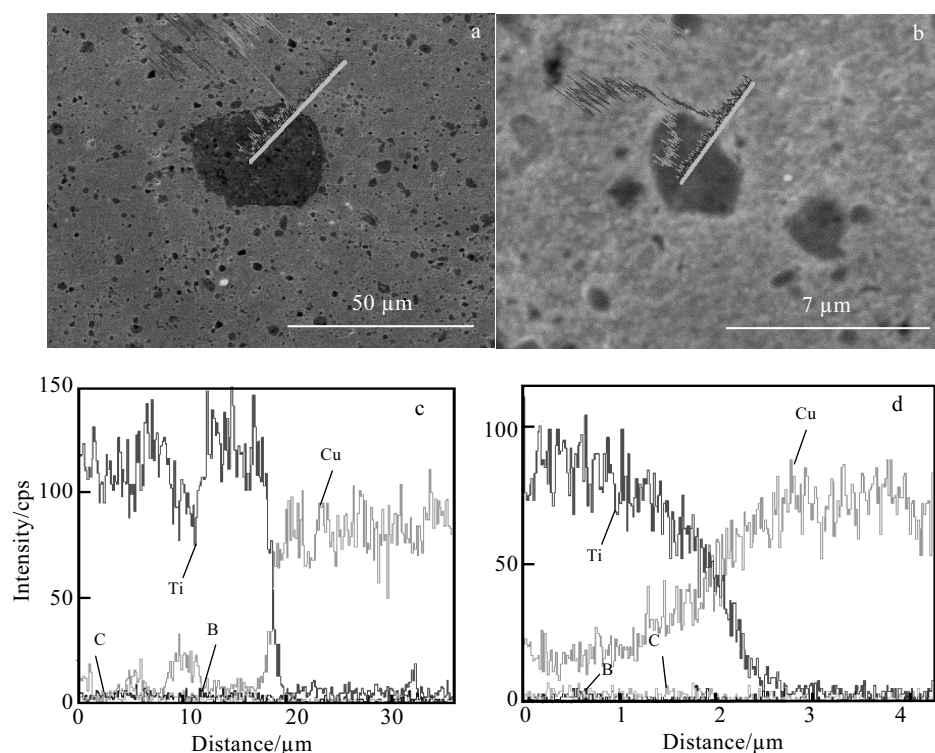


图 6 不同尺寸增强颗粒与基体结合界面 EDS 线扫描分析

Fig.6 EDS line scanning analysis of interface between of reinforcing particles of different sizes and matrix: (a, c) big and (b, d) small size

持续降低, 但下降趋势有所减弱, 主要原因是团聚的颗粒与基体以机械包覆为主, 较冶金结合状态对导电率的损伤更小。

3 讨论

3.1 机械合金化对 Ti-B₄C 体系反应行为的影响

Ti-B₄C 体系存在两种反应路径, 即方程(1)和(2)。根据热力学吉布斯自由能判据, 方程(1)比方程(2)具有更低的吉布斯自由能变, 故 Ti-B₄C 体系理应选择方程

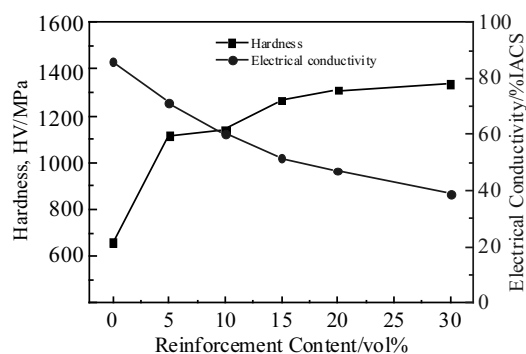


图7 复合材料硬度和导电率随增强相含量的变化

Fig.7 Hardness and electrical conductivity vs reinforcement content

(1)作为反应路径^[10]。



本实验采用的 Ti-B₄C 的配比也是按照方程(1)进行的,但由图 4b 结果可知,实际反应按方程(2)进行,产物为 TiB₂ 与 TiC 相。主要原因在于,在机械合金化后,混合粉末已由 Ti-B₄C 体系转变为 Ti-C-B 的三元固溶体(图 1 所示的 XRD 图谱),此时体系间的潜在化学反应也由方程(1)和(2)转变为方程(3)~(5)。



对方程(3)~(5)的热力学吉布斯自由能变进行计算,结果如图 8 所示(具体计算过程参考文献[11])。从图中可看出,方程(3)~(5)在本实验采用的温度下均可进行,但方程(4)较(3)具有更低的吉布斯自由能变。因此, TiB₂ 将在与 TiB 的竞争中胜出,故 Ti-B₄C 体系机械合金化后反应产物为(TiC+TiB₂),这与相关研究报道也是一致的^[12,13]。

3.2 机械合金化对复合材料相组成与导电率的影响

图 9 为直接混合 Cu-Ti-B₄C 粉末和机械合金化后 Ti-B₄C 混合再与铜粉混合所制备的复合材料的 XRD 谱图,其中增强相的设计含量为 15vol%。尽管 2 种复合材料的主晶相均为 Cu 相,但直接混粉导致 CuTi₂ 相生成,而机械合金化后生成了 TiC 和 TiB₂ 相。事实上,在 Cu-Ti-B₄C 体系的热压烧结过程中可能存在 2 个反应,即 Ti-B₄C 间的原位反应和 Ti-Cu 间的固溶。由于机械合金化可提高混合体系的活性^[14],大量的 Ti 与 B₄C 反应生成 TiC 和 TiB₂,避免了 Ti 向 Cu 基体中的固溶。

表 1 为增强相设计含量为 15 vol%的 2 种复合材

料的硬度和导电率的测试结果。从中可看出,与直接混粉所制备的复合材料相比,机械合金化后所制备复合材料的导电率从 12.46%IACS 增加到 47.1%IACS,这主要是由于机械合金化避免了 Ti 向 Cu 基体中的固溶。比较而言,固溶对导电率的损伤远大于第二相^[15],因此机械合金化可使复合材料的导电率大幅提高。然而, Ti 在 Cu 中固溶程度的减小也导致了复合材料的硬度从 1933 下降到 1437 MPa。

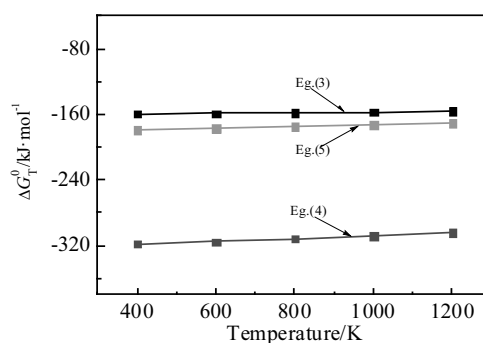


图8 不同温度下的吉布斯自由能变曲线

Fig.8 Change of standard Gibbs free energy at different temperatures

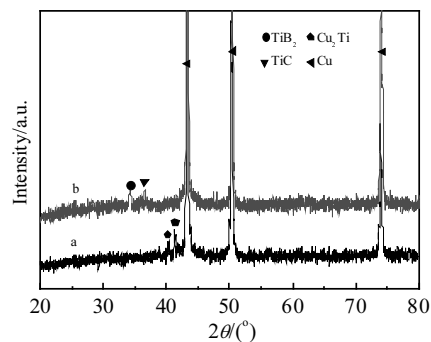


图9 不同混粉方式所制备的增强相设计含量为 15 vol%的 2 种复合材料 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of composite materials prepared by mixed (a) and ball milled (b) Ti-B₄C powder with the designed reinforcement content of powder with 15vol% reinforcements design

表 1 不同混粉方式所制备的增强相设计含量为 15vol%的 2 种复合材料的硬度和电导率

Table 1 Hardness and electrical conductivity of composite materials with a designed reinforcements content of 15vol% by different mixing forms of Ti-B₄C powder

Processing on Ti-B ₄ C system	Electrical conductivity/%IACS	Hardness/MPa
Mixing	12.46	1933
Mechanical alloying	47.1	1437

4 结 论

1) 机械合金化促使 B_4C 粉末扩散到 Ti 粉末的晶格间隙中, 实现了降低 Ti- B_4C 反应温度的目的, 通过随后的热压烧结成功制备了 $(TiC+TiB_2)/Cu$ 复合材料。

2) 与传统热压烧结不同, Ti- B_4C 体系经机械合金化和热压烧结的反应产物为 $(TiC+TiB_2)$, 原因在于机械合金化将 Ti- B_4C 体系转变为 Ti-C-B 三元体系, 在该体系下生成 TiB_2 比 TiB 具有更低的吉布斯自由能变。

3) 机械合金化提高了 Ti- B_4C 间原位反应的活性, 避免了 Ti 向 Cu 基体中的固溶, 导致所制备的复合材料导电率大幅提升。

参考文献 References

- [1] Qu X H, Zhang L, Wu M *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21: 189
- [2] Xu Shaochun(徐少春), Yang Jun(杨 军), Cui Yaru(崔雅茹). *Materials and Heat Treatment(材料热处理技术)*[J], 2009, 38(10): 105
- [3] Liang Y H, Zhao Q, Zhang Z H *et al. Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 46: 71
- [4] Zhang Z Q, Shen P, Jiang Q C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 463: 498
- [5] Wang Ying(王 盈), Zou Binglin(邹兵林), Cao Xueqiang(曹学强). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)* [J], 2014, 50(3): 367
- [6] Liang Y H, Wang H Y, Yang Y F *et al. Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2008, 26: 383
- [7] Ghosh G, Miyake J, Fine M E. *JOM*[J], 1997, 3: 56
- [8] Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46: 1
- [9] Zhang Junhong(张俊红), Huang Boyun(黄伯云), He Yuehui(贺跃辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2002, 31(6): 440
- [10] Wang Pengbo(王朋波), Yang Guanjin(杨冠军), Mao Xiaonan(毛小南) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2007, 36(3): 485
- [11] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Handbook of Thermodynamic Data of Minerals(无机物热力学数据手册)*[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993
- [12] Wang H H, Sun S C, Wang D Y *et al. Powder Technology*[J], 2012, 217: 340
- [13] Zhu Chuncheng(朱春城), Lin Hong(林 红), Liang Guiying(梁桂英). *Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术)*[J], 2007, 25(3): 194
- [14] Lu Shiqiang(鲁世强), Huang Boyun(黄伯云), He Yuehui(贺跃辉) *et al. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica(航空学报)* [J], 2003, 24(6): 568
- [15] Zhang Dongmei(赵冬梅), Dong Qiming(董企铭), Liu Ping(刘 平) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2001, 15(5): 18

Preparation of $(TiC+TiB_2)/Cu$ Composites by Mechanical Alloying and Hot-press Sintering

Jia Lei¹, Yue Mingjuan¹, Wang Chen², Xie Hui³, Lu Zhenlin¹

(1. Key Laboratory of Electrical Materials and Infiltration Technology of Shaanxi Province, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Xi'an Vocational and Technical College, Xi'an 710032, China)

(3. Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

Abstract: $(TiC+TiB_2)/Cu$ composites were prepared by mixing and hot-press sintering Cu powder with mechanically alloyed Ti- B_4C powder mixture. Results show that mechanical alloying can facilitate the decomposition of B_4C and its solution into Ti powder to form a solution of ternary Ti-C-B system. Besides, on-set temperature of Ti- B_4C in-situ reaction decreases and reaction products are $TiC+TiB_2$, because the formation of TiB_2 has lower Gibbs free energy change than that of TiB . When the content of reinforcements is low, they are small and well-dispersed particles in the Cu matrix, and then the reinforcements and the matrix are well combined, which can significantly increase the hardness of the composites. As their content increases, reinforcements aggregate seriously, and the interface transfers into a simple mechanical package. When the designed content of reinforcements is 15vol%, the electrical conductivity of the prepared $(TiC+TiB_2)/Cu$ composites is 47.1%IACS, which is much higher than 12.46%IACS of the composites prepared by non-milled Cu-Ti- B_4C mixture, suggesting that mechanical alloying can accelerate reaction between Ti- B_4C and prevent the solution of Ti into the Cu matrix.

Key words: mechanical alloying; hot-press sintering; $(TiC+TiB_2)/Cu$ composites; electrical conductivity and hardness

Corresponding author: Jia Lei, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, E-mail: xautjialei@hotmail.com