

文章编号: 1004-0609(2004)02-0228-05

反应热压($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 复合材料的组织形成机制^①

王桂松¹, 耿林¹, 王德尊¹, 张世振²

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 香港城市大学 物理及材料科学系, 香港)

摘 要: 采用 B 或 B_2O_3 、 TiO_2 和 Al 粉反应热压制备了原位 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 复合材料, 采用光学显微镜、扫描电镜和透射电镜分析了原位复合材料的显微组织。热压状态下, 反应生成相 Al_3Ti 呈大块不规则形状, 尺寸约几十微米; Al_2O_3 和 TiB_2 为细小弥散质点, TEM 分析发现 TiB_2 颗粒呈六边形, 而 Al_2O_3 颗粒呈等轴状。在以 Al 粉、 TiO_2 粉和 B 粉为原料制备的复合材料中, 除反应生成了大块的 Al_3Ti 相外, 还有细小针状 Al_3Ti 相沉淀析出, 且呈弥散分布。热挤压后大块的 Al_3Ti 被破碎成细小弥散质点。 Al_2O_3 在 TiO_2 和 B_2O_3 粉末表面生成; TiB_2 在 B 或 B_2O_3 粉表面形成, 因而均呈弥散分布, 且尺寸细小。自 TiO_2 中还原出的 Ti 溶入液态 Al 中形成 Al_3Ti 时, Ti 可在液态 Al 中长距离扩散, 因而 Al_3Ti 呈大块不规则状。

关键词: 反应热压; Al 基复合材料; Al_2O_3 ; TiB_2 ; Al_3Ti ; 显微组织

中图分类号: TG 323

文献标识码: A

Microstructure formation mechanism of ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al composites fabricated by reaction hot pressing

WANG Guirong¹, GENG Lin¹, WANG Dezun¹, Tjong Sierchin²

(1. School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Department of Physics and Material Science,

City University of Hong Kong, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract: Two ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al composites were made from Al- B_2O_3 - TiO_2 and Al-B- TiO_2 raw powders by hot pressing. The microstructure of the two composites was analyzed by OM, SEM and TEM. The results show that coarse Al_3Ti blocks with size of several tens of micrometers are formed during hot pressing, and the fine equiaxed Al_2O_3 and hexagon TiB_2 particulates are formed simultaneously. On the other hand, there are fine Al_3Ti precipitates in the composite fabricated from Al, B and TiO_2 powders. After extrusion, the coarse Al_3Ti blocks are broken into small pieces. Al_2O_3 particles are formed on the surface of TiO_2 or B_2O_3 powder, TiB_2 particles are formed on B or B_2O_3 powders, and they are fine and dispersively distributed. The formation of coarse Al_3Ti block is resulted from long-distance diffusion of Ti in liquid Al.

Key words: hot pressing; Al matrix composite; Al_2O_3 ; TiB_2 ; Al_3Ti ; microstructure

颗粒增强金属基复合材料由于性能优异且各向同性、成本低而得到广泛应用, 一般采用外加陶瓷颗粒法制备, 但这种方法可能导致增强体分布不均

匀或界面结合不够理想, 不能充分发挥复合材料的优点。近年来, 开发出了许多原位生成陶瓷颗粒增强金属基复合材料的新方法, 包括放热弥散法

① 收稿日期: 2003-06-02; 修订日期: 2003-08-14

作者简介: 王桂松(1972-), 女, 讲师, 博士。

通讯作者: 王桂松, 博士; 电话: 0451-86418836; E-mail: guisong_wang@yahoo.com

(XD)^[1, 2]、反应热压法(RHP)^[3]、燃烧合成法^[4]反应合成法^[5]和液-固或液-液反应法。在这些方法中, 反应热压法由于材料组织易于控制及操作简便而倍受青睐。在真空热压条件下, 各组元直接反应, 从而原位形成超细的陶瓷颗粒, 有利于提高材料的强度。增强相陶瓷颗粒由反应生成, 与基体有很好的相容性, 界面结合良好, 所以材料具备更加优异的力学性能。原位生成 TiB_2 增强 Al 基复合材料具有优异的强度、抗蠕变性能和耐磨性, 是一种良好的工程材料^[6-10]。

在原位生成金属基复合材料的制备过程中, 陶瓷增强相的数量、形态及分布对材料性能有显著的影响。对不同原位复合材料生成过程中的化学反应已有研究报导^[11-15], 但是对材料中显微组织的形成过程及机理的研究较少, 本文中作者研究($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 基复合材料反应热压时的化学反应过程, 生成物分布、形态及其形成机理。

1 实验

选用 Al 粉(粒度 29 μm , 纯度 98.6%)、B 粉($< 10 \mu\text{m}$, 97%)、 B_2O_3 粉(90 μm , 99%) 和 TiO_2 粉(3 μm , 98%) 为原料粉, 在行星式球磨机上采用氩气保护加入酒精湿混粉。反应热压在真空热压炉中进行, 用 500 t 油压机对材料进行正向热挤压。用 Netzsch STA 449C 差热分析仪测定材料热压时的反应温度区间。热压后复合材料的相分析在 Philips X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, 电压为 40 kV, 电流 40 mA, 扫描角度 $20^\circ \sim 90^\circ$ 。复合材料的显微组织在 Olympus 金相显微镜、JEOL JSM 6335F 扫描电镜以及 CM20 透射电镜上分析。室温拉伸性能在 CSS-44100 电子万能拉伸试验机上测试, 采用圆柱状试样, 标距尺寸为 $d 4 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ 。

2 结果及分析

2.1 材料制备工艺

为了制备 Al_2O_3 、 TiB_2 和 Al_3Ti 颗粒增强的铝基复合材料, 选用了 $\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Al}+\text{B}+\text{TiO}_2$ 两种体系的原料粉末, 质量比分别为 83: 9: 8 和 80: 16: 4。球磨混匀后将粉末装入模具, 放入真空热压炉中加压烧结。烧结温度根据 DSC 的测量结果确定, 如图 1 所示, 反应温度区间为 $760 \sim 965^\circ\text{C}$ 。此种复合材料的制备涉及到多个反应, 因而反

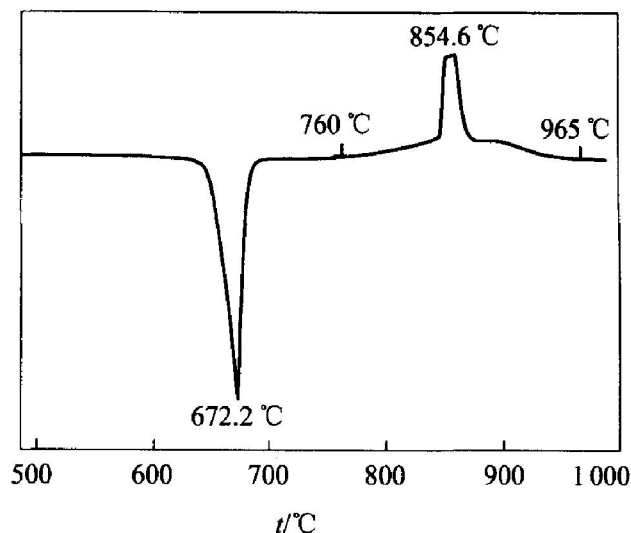


图 1 $\text{Al}+\text{B}-\text{TiO}_2$ 粉末原位反应差热分析曲线

Fig. 1 DSC curve of in situ reaction among $\text{Al}+\text{B}-\text{TiO}_2$ powder

应温度区间较宽。

将真空热压后的复合材料在 420°C 以 20: 1 的挤压比挤压成棒材。反应热压制备的两种复合材料的相分析如图 2 所示。采用两种不同体系的原料粉制备了两种不同的($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 复合材料。根据 Al(111), Al_2O_3 (110), TiB_2 (001) 和 Al_3Ti (118) 晶面衍射峰的相对强度, 计算出两种复合材料中各相的相对含量, 如表 1 所示。第 1 种复合材料(由 Al, B_2O_3 和 TiO_2 粉制得)增强相的总体积分数为 22%, 第 2 种材料(由 Al, B 和 TiO_2 粉制得)增强相的总体积分数为 24.7%。

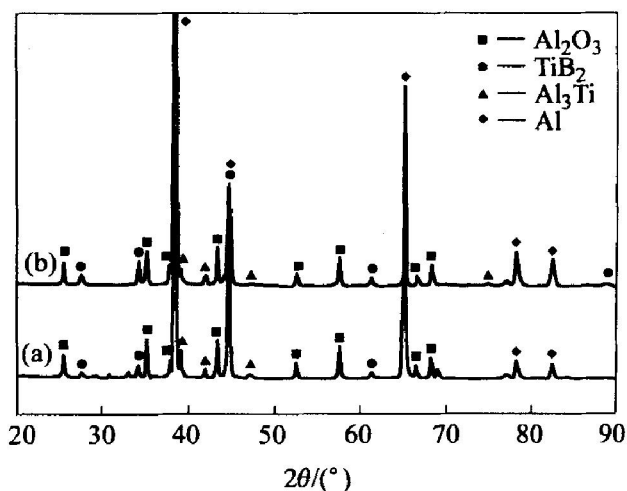


图 2 反应热压制备的两种($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 基复合材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of in situ ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al composites made from different raw materials

(a) $\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$; (b) $\text{Al}+\text{B}+\text{TiO}_2$

表 1 反应热压制备的两种($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 基复合材料的相组成

Table 1 Phase composition of in-situ ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al composites

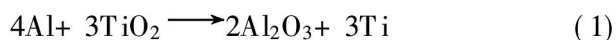
Raw material	Volume fraction/ %			
	Al_2O_3	TiB_2	Al_3Ti	Al
$\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	13.1	5.3	3.6	78.0
$\text{Al} + \text{B} + \text{TiO}_2$	11.7	8.7	4.3	75.3

2.2 显微组织特征及其形成

第 1 种($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 复合材料热压态的显微组织如图 3(a) 所示, 能谱分析结果确认图中大块孤立分布的为 Al_3Ti 相, 其尺寸约数十微米, 细小颗粒为 TiB_2 或 Al_2O_3 。热挤压后的显微组织如图 3(b) 所示, 大块 Al_3Ti 相在挤压过程中被破碎成小块, 尺寸约 10~20 μm 。透射电镜观察(图 3(c))分析表明, TiB_2 颗粒为六边形, Al_2O_3 呈等轴状, Al_2O_3 和 TiB_2 颗粒的尺寸约为数十纳米。

第 2 种($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 复合材料原位生成的 Al_2O_3 、 TiB_2 以及 Al_3Ti 颗粒的形状、尺寸以及分布状态与第 1 种复合材料的类似, 如图 4 所示。值得注意的是 TEM 分析(图 4(c))表明第 2 种复合材料中存在细小、弥散规则分布的针状 Al_3Ti 沉淀析出相。

陶瓷增强相在高温原位反应中形成。第 1 种复合材料的反应过程如下:



分别自 TiO_2 和 B_2O_3 中还原出的 Ti 和 B 与 Al

反应:



第 2 种复合材料的反应过程与第 1 种的基本相同, 反应过程由反应式(1)、(2)和(4)组成。

由微观组织可以看出, 两种材料中 Al_3Ti 颗粒的尺寸远大于 Al_2O_3 和 TiB_2 颗粒的尺寸。复合材料内增强体颗粒的大小和分布是由反应过程决定的。如式(1)和(2)所示, Al_2O_3 是由 Al 置换了 TiO_2 或 B_2O_3 中的 Ti 或 B 在 TiO_2 或 B_2O_3 的表面形成, 一个 TiO_2 或 B_2O_3 颗粒表面可生成多个 Al_2O_3 质点, 生成的 Al_2O_3 依附 TiO_2 或 B_2O_3 长大, 并且其生长受 O 扩散的控制, 因此不能聚集长大, 因而 Al_2O_3 呈细小而弥散分布。

在材料 1 中, 由反应(3)生成的 TiB_2 尺寸细小。因为 Ti 和 B 分别来自 TiO_2 和 B_2O_3 粉末, 按反应(3)生成 TiB_2 , TiB_2 分子不能扩散聚集, 因此是细小的。这是一种极为理想的强化相。在材料 2 中, TiB_2 也是由反应式(1)还原出来的 Ti 与 B 粉反应而成, 一个 B 粉表面可以形成数个 TiB_2 质点, 因此材料 2 中的 TiB_2 也是细小分散的。

两种材料中 Al_3Ti 的生成是由反应(1)中置换出的 Ti 与 Al 化合而成。由于在高温下, Al 已熔化, 而且含量高, 初始形成的 Al_3Ti 处于液态 Al 中, 依靠 Ti 在液态 Al 中的扩散向 Al_3Ti 提供 Ti,

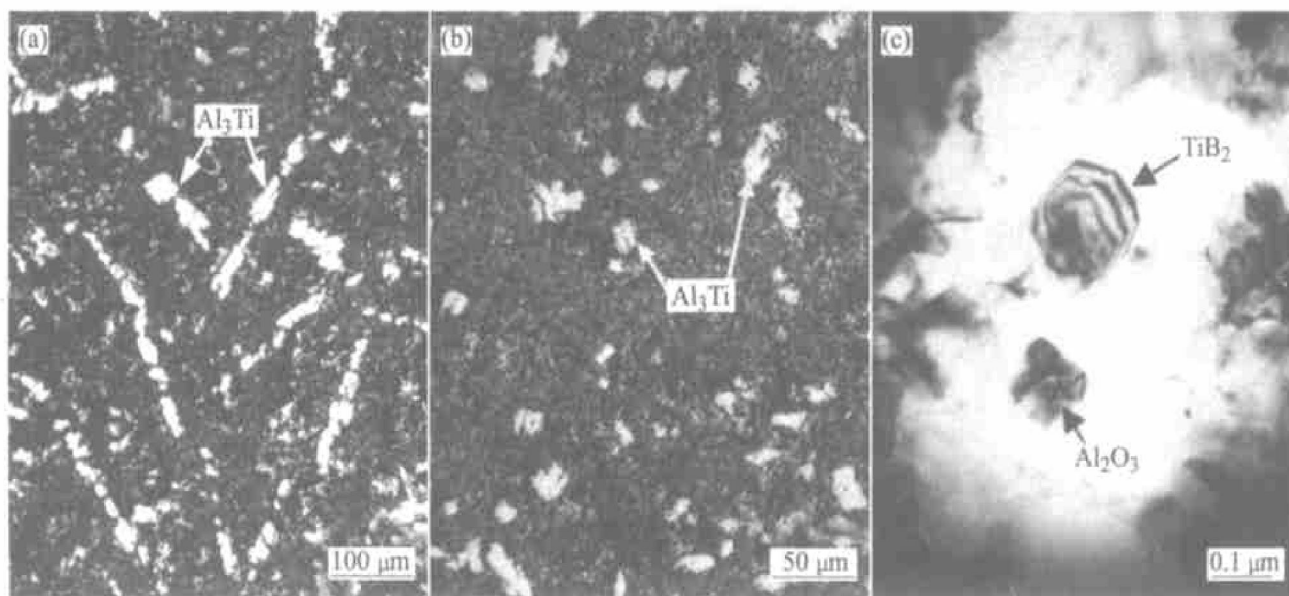


图 3 采用 $\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 体系制备的($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 原位复合材料的显微组织

Fig. 3 Microstructures of in-situ ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al composite made from $\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ system

(a) —OM image after hot pressing; (b) —OM image after hot extrusion; (c) —TEM image after hot extrusion

因而极易长大, 所以原位反应后的 Al_3Ti 很粗大。这种粗大的 Al_3Ti 对材料的力学性能不利, 只有经热挤压后被破碎成小块, 才成为 Al 基复合材料中有益的强化相。

上述反应机制和陶瓷颗粒的形成过程如图 5 所示。混合均匀的原料粉熔化前, 大量的 Al 粉末之间分布着 B_2O_3 粉(或 B 粉) 和 TiO_2 粉; 随着反应的进行, TiO_2 中的 Ti 被还原出来, 同时 在原 TiO_2 粉末的表面生成了 Al_2O_3 质点; 随后还原出的 Ti 与 B 化合形成了 TiB_2 , 与此同时, 液态 Al 中的 Ti 与 Al 形成 Al_3Ti , 还原出来的 Ti 在液态 Al 中扩散, 导致生成的 Al_3Ti 不断长大。

2.3 力学性能

原位生成的两种复合材料的室温拉伸性能如表

2 所示。

表 2 原位($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 复合材料的室温拉伸性能

Table 2 Tensile properties of in-situ ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al composites				
Type	E/GPa	σ_s/MPa	σ_b/MPa	$\delta/\%$
1	98	210	294.2	6.1
2	106	400	480.1	1.8

材料 2 具有较高的强度和较低的塑性。这主要是由于材料 2 的基体中沉淀析出了弥散分布的 Al_3Ti 相, 这说明在非连续增强金属基复合材料中增强体的弥散强化和基体的沉淀强化同样重要。

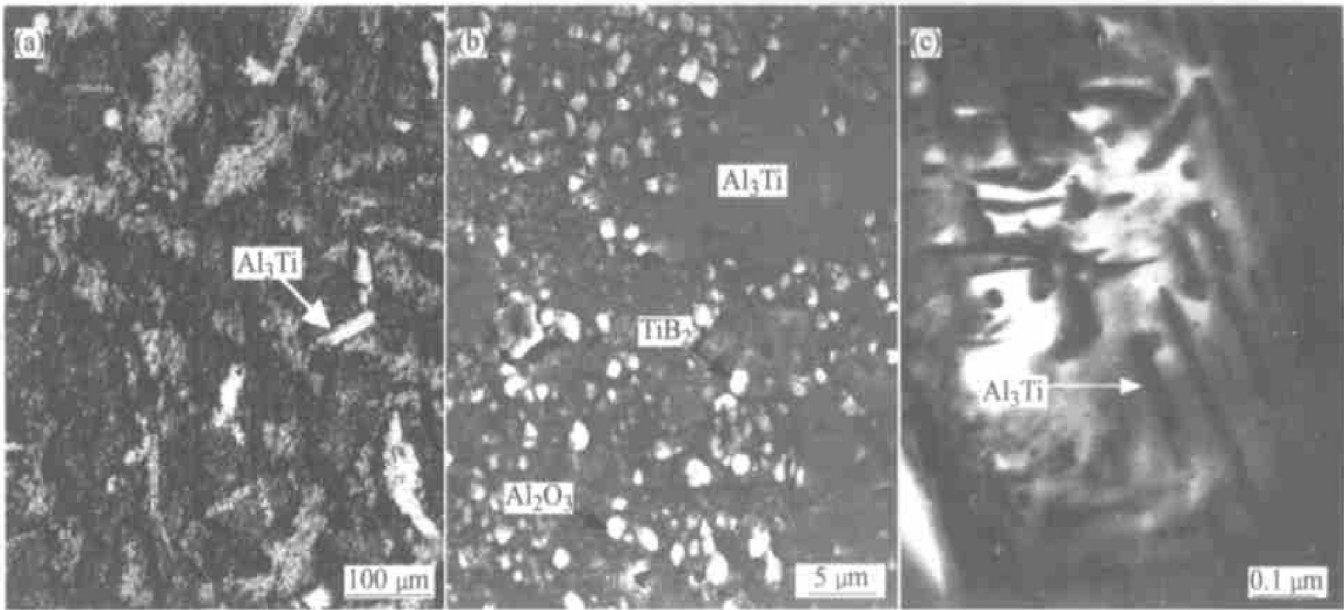


图 4 采用 Al+ B+ TiO_2 体系制备的($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$) Al 原位复合材料的显微组织

Fig. 4 Microstructures of in-situ ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$) Al composite made from Al+ $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ system

(a) —OM image after hot pressing; (b) —SEM image after hot extrusion; (c) —TEM image after hot extrusion

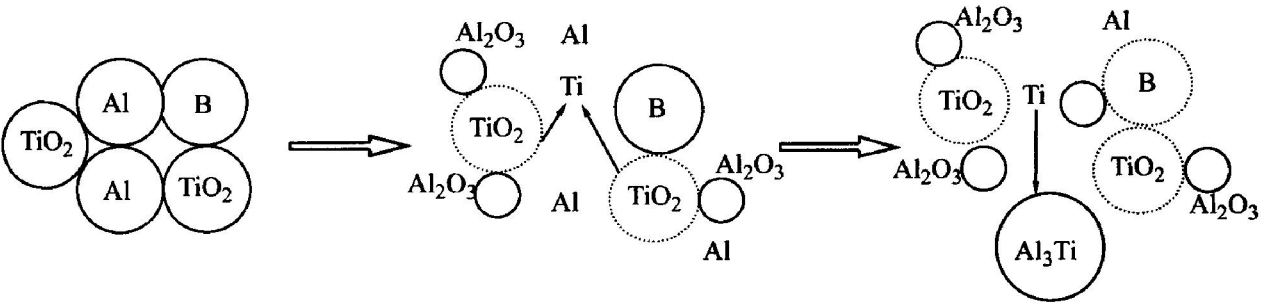


图 5 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al 复合材料显微组织形成机制示意图

Fig. 5 Schematic illustration of formation mechanism for in-situ ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al composite

3 结论

1) $\text{Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 和 Al-B-TiO_2 两种体系的原料经反应热压后均能制备出原位 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiB}_2 + \text{Al}_3\text{Ti}$) / Al 复合材料。

2) 热压态 Al_3Ti 相尺寸较大, 它是由 TiO_2 中还原出的 Ti 在液态 Al 中的长距离扩散形成的。 Al_2O_3 在 TiO_2 和 B_2O_3 表面形成, TiB_2 在 B 粉表面形成, Al_2O_3 和 TiB_2 颗粒细小。

3) 由于基体中沉淀析出了细小且弥散分布的 Al_3Ti , 与 $\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 体系相比, 由 $\text{Al} + \text{B} + \text{TiO}_2$ 体系制备的原位复合材料具有较高的强度和较低的塑性。

REFERENCES

- [1] Westwood A R C. Materials for advanced studies and devices[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1988, 19A(4): 749 - 758.
- [2] Kuruvilla A K, Prasad K S, Mahajan Y R. Microstructure-property correlation in $\text{Al/TiB}_2(\text{XD}^*)$ composites[J]. Scripta Metallurgical Material, 1990, 24(5): 873.
- [3] MA Z Y, BI J, LU Y X, et al. In situ ceramic particle-reinforced aluminum matrix composites fabricated by reaction pressing in the $\text{TiO}_2(\text{Ti})\text{-Al-B}(\text{B}_2\text{O}_3)$ systems[J]. Metallurgical Materials Transactions A, 1997, 28A(7): 1931 - 1942.
- [4] Ranganath S, Vijayakumar M, Subrahmanyam J. Combustion-assisted synthesis of Ti-TiB-TiC composite via the casting route[J]. Materials Science and Engineering A, 1992, A149(1-2): 253 - 257.
- [5] Maity P C, Panigrahi S C, Chakraborty P N. Preparation of aluminum-alumina in-situ particle composite by addition of titania to aluminum melt[J]. Scripta Metallurgical Material, 1993, 28(3): 549 - 552.
- [6] MA Z Y, Tjong S C. Creep behavior of in-situ Al_2O_3 and TiB_2 particulates mixture-reinforced aluminum composites[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 256(1): 120 - 128.
- [7] Wu S Q, Zhu H G, Tjong S C. Wear behavior of in situ Al-based composites containing TiB_2 , Al_2O_3 and Al_3Ti particles[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30A(1): 243 - 248.
- [8] Ma Z Y, Tjong S C, Meng X M. Creep behavior of in situ dual-scale particles- TiB whisker and TiC particulate-reinforced titanium composites[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(9): 2307 - 2313.
- [9] Tjong S C, Wu S Q, Zhu H G. Wear behavior of in situ $\text{TiB}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ and $\text{TiB}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Cu}$ composites[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(9): 1341 - 1347.
- [10] Ma Z Y, Tjong S C, Wang Z G. Cyclic and static creep behavior of Al-Cu alloy composite reinforced with in-situ Al_2O_3 and TiB_2 particulates[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 264(1-2): 177 - 187.
- [11] TEE K L, Lü L, LAI M O. Improvement in mechanical properties of in-situ Al- TiB_2 composite by incorporation of carbon[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 339(1-2): 227 - 231.
- [12] Lakshmi S, Lu L, Gupta M. In situ preparation of TiB_2 reinforced Al based composites[J]. J of Material Processing Technology, 1998, 73(1): 160 - 166.
- [13] Yue N L, Lu L, Lai M O. Application of thermodynamic calculation in the in-situ process of Al/ TiB_2 [J]. Composite Structures, 1999, 47(3): 691 - 694.
- [14] Lu L, Lai M O, Chen F L. Al-4% Cu composite reinforced with in-situ TiB_2 particles[J]. Acta Materials, 1997, 45(10): 4297 - 4309.
- [15] TEE K L, LU L, LAI M O. In-situ stir cast Al- TiB_2 composite: processing and mechanical properties[J]. Materials Science and Technology, 2001, 17(2): 201 - 206.

(编辑 杨 兵)