

大尺寸 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷块体的燃烧合成及 准热等静压致密化^①

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

[摘 要] 利用燃烧合成结合准热等静压 (PHIP) 技术成功制备了直径为 240 mm 的大尺寸 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷, 对合成产物进行了 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和力学性能等实验研究。XRD 结果表明反应产物中只有 TiB_2 和 (Cu, Ni) 两相。SEM 分析发现增强相 TiB_2 陶瓷颗粒已经形成骨架状, 其间为 (Cu, Ni) 基体相, TiB_2 颗粒形貌为近等轴状, 尺寸细小且较均匀。合成产物的致密度为 94.2%, 弯曲强度和断裂韧性分别达到 599.4 MPa 和 $12.56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

[关键词] 燃烧合成; 准热等静压; $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷

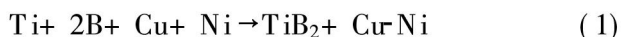
[中图分类号] TB 333

[文献标识码] A

硼化物陶瓷由于具有很高的硬度、熔点和优良的导电性、耐腐蚀性, 从而使硼化物基金属陶瓷成为最有发展前途的金属陶瓷^[1~4]。在硼化物基金属陶瓷中, 由于 TiB_2 在温度超过 1 100 °C 时其力学性能超过所有其它陶瓷材料 (金刚石、立方氮化硼、碳化物、碳氮化物等)^[5], 因而近年来受到了广泛的关注。目前在 TiB_2 基金属陶瓷中, 研究较多的是 $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ ^[6], $\text{TiB}_2\text{-FeMo}$ ^[7], $\text{TiB}_2\text{-Fe-Cr-Ni}$ ^[8] 等金属陶瓷。而关于 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷的研究在公开文献中至今还未见报道, 作者在前期 $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ 基金属陶瓷研究的基础上, 为了改善 TiB_2 与 Cu 之间的润湿性, 向 $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ 基金属陶瓷中添加一定含量的金属 Ni, 通过燃烧合成及准热等静压工艺成功制备了大尺寸的 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷。

1 实验

实验用原材料为 Ti 粉 (粒径 $\leq 44 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 99.5\%$)、Cu 粉 (粒径 $\leq 44 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 99.6\%$)、Ni 粉 (粒径 $\leq 44 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 99.6\%$) 和 B 粉 (粒径 $\leq 1 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 90\%$, 无定形)。燃烧合成反应过程中的化学反应方程式如下:



按式 (1) 称取一定量的 Ti 粉、Ni 粉、Cu 粉和 B

粉进行配料, 然后将配好的原料放入不锈钢球磨罐中干混 24h, 取出后在真空干燥箱中 90 °C 下干燥 24 h, 从干燥好的原料中称量若干克装入燃烧合成反应器模具中, 反应器装置图如图 1 所示。在 10 t 压力下压制成直径为 240 mm, 厚度为 40 mm 左右的圆柱状预制坯, 通过在预制坯上表面铺上一层点火药 (点火药是 Ti 和 B 摩尔比为 1: 2 的混合粉末), 利用 Ti 和 B 反应生成 TiB_2 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 300 t 的高压力, 保压一段时间后, 脱模取出放入砂中冷却。

利用电火花线切割将燃烧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 Rigaku D/max-rB 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 0.000 1 g) 上测量试样的实际密度; 在 HRD-150 型电动洛氏硬度计上测量材料的洛氏硬度 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, 弯曲强度的试样尺寸为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$, 跨距 30 mm, 断裂韧性的试样尺寸为 $2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$, 受拉面中心部位开一切口, 深度为 2 mm, 宽为 0.2 mm, 跨距 16 mm。

① [基金项目] 哈尔滨工业大学科学基金资助项目 (HIT200041); 中国博士后基金资助项目

[收稿日期] 2001- 12- 10; [修订日期] 2002- 02- 27

[作者简介] 徐 强 (1976-), 男, 博士研究生。

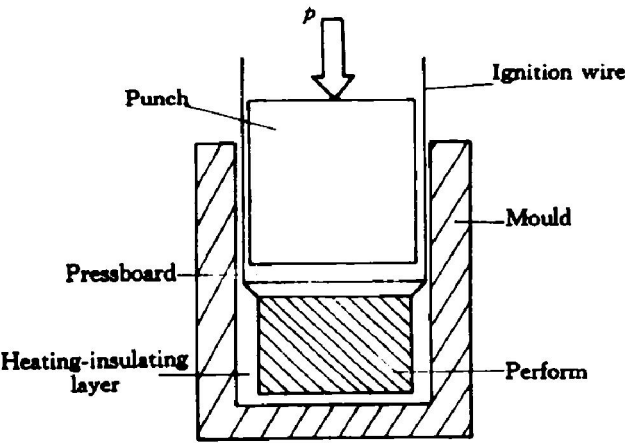


图 1 燃烧合成反应器示意图

Fig. 1 Scheme of combustion synthesis reactor

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

XRD 实验结果如图 2 所示。从图中可以看出：燃烧合成反应生成了 TiB_2 和 (Cu, Ni) 两相。众所周知，在 Cu 和 Ni 共存的情况下， Cu 和 Ni 会形成无限固溶体 (Cu, Ni) ，因而 XRD 图中没有发现 Cu 相和 Ni 相。图 3 所示是不含 Ni ，其它成分与 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷完全对应的 $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ 金属陶瓷的 XRD 图。比较两图可以看出： (Cu, Ni) 与 Cu 的衍射峰几乎完全对应，两者的差别仅仅是因为有部分 Ni 固溶到 Cu 中。从 XRD 衍射结果可以看出， Ni 固溶到 Cu 中的结果是使 (Cu, Ni) 的面间距与对应的 Cu 的面间距均有不同程度的减小。

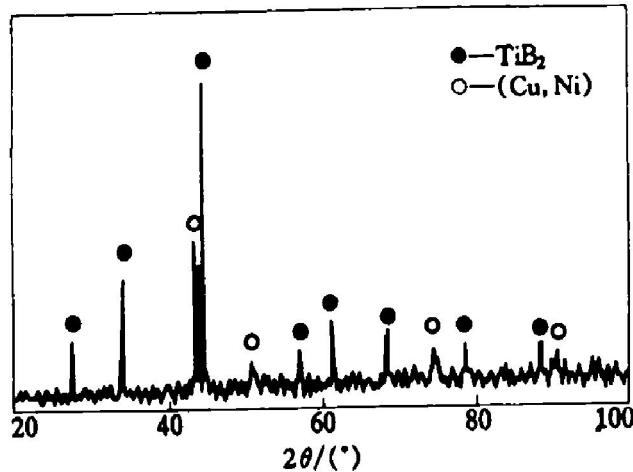


图 2 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ cermet

2.2 微观组织观察

图 4 所示是 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷的 SEM 照片，可以发现， TiB_2 陶瓷颗粒主要呈近等轴状，也

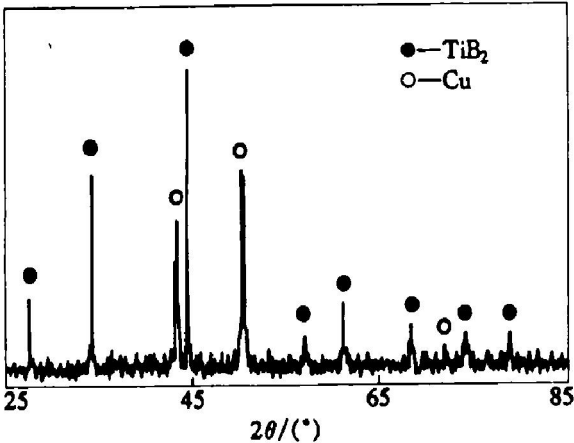


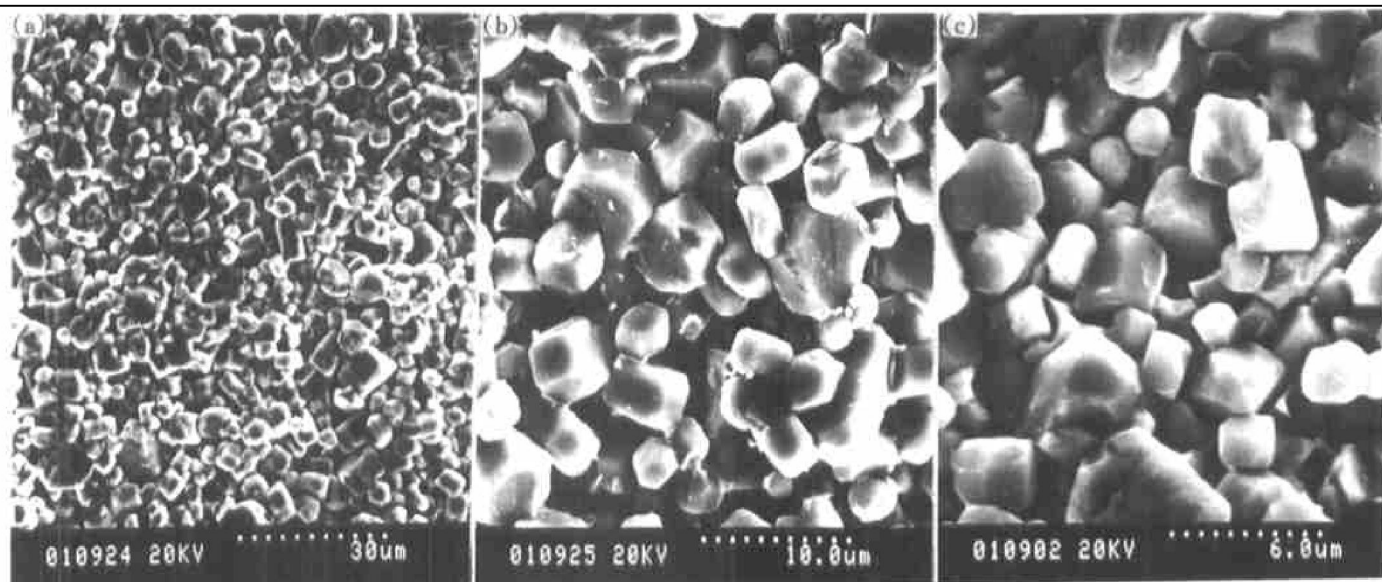
图 3 $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ 金属陶瓷的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ cermet

存在一些块状颗粒 TiB_2 相。 TiB_2 颗粒呈近等轴状的原因可能是因为燃烧合成反应的冷却速度过快，生成的 TiB_2 陶瓷颗粒来不及长大，另外由于合成 TiB_2 陶瓷的反应温度很高，导致原子在各个方向上的扩散几乎一样，从而生成近等轴状颗粒。从图 4 (a) 中可明显看出 TiB_2 陶瓷颗粒已经形成骨架状，这是因为燃烧合成反应的冷却速度过快，已形成的骨架状结构来不及长大而被保留了下来。从图 4 (b) 中可以发现 TiB_2 陶瓷颗粒的尺寸细小，大小均匀，较大的颗粒尺寸为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 左右，较小的颗粒约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。 TiB_2 陶瓷颗粒与颗粒之间存在一些白色的相，能谱分析结果表明该白色相中主要含有 Cu 和 Ni 元素，应该是 (Cu, Ni) 。图 4 (c) 所示是不含 Ni ，其它成分与 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷完全对应的 $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ 金属陶瓷的 SEM 照片，从图中可以看出， TiB_2 陶瓷颗粒之间主要是靠金属 Cu 粘结，仔细观察发现 $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ 金属陶瓷的粘结相与陶瓷颗粒的界面结合不牢，有的甚至部分脱开 (如图中箭头所指)，而 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷的粘结相与陶瓷颗粒结合较好，没有看到脱开的现象，这说明添加金属 Ni 可提高金属粘结相与陶瓷颗粒的粘结强度，对提高材料的力学性能也会起到一定的作用。

2.3 力学性能

$\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷的力学性能示于表 1，为了进行比较，将不含 Ni ，其它成分与 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷完全对应的 $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ 金属陶瓷的部分性能也列于表中。为了能说明 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 与 $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ 金属陶瓷性能之间的差异，必须先说明金属 Cu ， Ni 与 TiB_2 陶瓷之间的润湿角关系。金属 Cu 与 TiB_2 陶瓷之间的润湿角在真空中为 142° ，而金属 Ni 与 TiB_2

图 4 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷的 SEM 照片Fig. 4 SEM morphologies of $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ cermet(a) and (b) — $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$; (c) — $\text{TiB}_2\text{-Cu}$

陶瓷之间的润湿角则为 20° ^[9], 这是因为在燃烧合成过程中, 以液相形式存在的 Ni 与陶瓷 TiB_2 之间具有强烈的化学吸引力, 从而使 TiB_2 陶瓷/金属 Cu 液相间的界面能显著降低, 改善了 TiB_2 陶瓷和金属 Cu 液相之间的润湿。正是由于 Ni 的加入大大改善了 TiB_2 陶瓷和金属 Cu 之间的润湿性, 从而表 1 中得到 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷的性能均比 $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ 金属陶瓷的性能好。

表 1 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 和 $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ 金属陶瓷的力学性能Table 1 Mechanical properties of $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ and $\text{TiB}_2\text{-Cu}$ cermets

Material	Relative density/ %	HRA	Bending strength/ MPa / (MPa·m ^{1/2})	K_{Ic}
$\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$	94.2	78	599.4	12.56
$\text{TiB}_2\text{-Cu}$	91	76	583.2	6.32

从表中还可以看出: $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷的相对密度较低, 只有 94.2%, 这是由于在合成过程中, 金属 Cu 和 Ni 首先发生熔化, 在毛细管力作用下开始填充孔洞, 但是随着燃烧反应的进行, 反应温度急剧下降, 在施加高压时, 生成的部分反应产物已经发生了凝固, 此时施加的压力已无法使这些凝固相颗粒再发生塑性变形来填充颗粒交界处的孔洞。当合成产物的尺寸较大时, 此因素的影响尤为突出, 从而导致材料的致密度较低。

材料硬度不高的原因主要是由于 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷体系中金属含量过高的缘故, 当然材料的致密性较低也是硬度不高的一个原因。

由于 Ni 的存在, 使基体 Cu 相的晶格畸变增加, 位错移动阻力增加, 从而使基体发生固溶强化, 材料的强度提高; 另外, 由位错塞积理论^[10]可知, 增强体晶粒尺寸细小, 将导致塞积的位错环数目增多, 促使相邻晶粒中的位错源起动所需的外加切应力增大, 从而使材料的强度得到提高。

大多数金属陶瓷的断裂韧性均低于 $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 本研究中 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷的断裂韧性已经达到了 $12.56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 具有高断裂韧性的原因主要是由于 TiB_2 颗粒与 (Cu, Ni) 基体之间热膨胀系数和弹性模量上存在较大差异, 从而在基体中产生应力, 当裂纹扩展到第二相 TiB_2 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; 另一个原因是由于 Ni 的加入改善了 TiB_2 与 Cu 的润湿性, 提高了 TiB_2 与基体的粘结强度, 从而提高了断裂韧性。由于孔隙率是影响弯曲强度和断裂韧性等力学性能的一个重要因素, 因而提高材料的相对密度, 材料的弯曲强度和断裂韧性都将会得到进一步的提高。

3 结论

1) 利用燃烧合成技术成功制备了直径为 240 mm 的大尺寸 $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ 金属陶瓷。

2) XRD 结果表明反应产物中只有 TiB_2 陶瓷相和 (Cu, Ni) 无限固溶体两相, 没有发现 Cu 和 Ni 金属相。

3) SEM 观察表明增强相 TiB_2 陶瓷颗粒已经形成骨架状, 在陶瓷颗粒之间为 (Cu, Ni) 基体相, 增强体形貌为近等轴状, 尺寸细小且较均匀。

4) 合成产物的致密度为 94.2%, 弯曲强度和断裂韧性分别达到 599.4 MPa 和 $12.56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

[REFERENCES]

- [1] 韩延峰, 刘相法, 边秀房. 原位生成 $\text{TiB}_2/\text{Al-Si-Mg}$ 复合材料的组织与性能 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 840–845.
HAN Yan-feng, LIU Xiang-fa, BIAN Xiufang. Microstructures and mechanical properties of in situ $\text{TiB}_2/\text{Al-Si-Mg}$ composite [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 840–845.
- [2] 张延安, 杨 欢, 牛丽萍, 等. 镁热还原自蔓延高温合成硼化钛微粉的动力学 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 567–570.
ZHANG Ting-an, YANG Huan, NIU Liping, et al. Kinetics of preparation of titanium boride by SHS [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 567–570.
- [3] 李良福. 新型无钨硬质合金的研制状况 [J]. 硬质合金, 1999, 16(2): 65–69.
LIU Liang-fu. Development conditions of new types of tungsten-free cemented carbides [J]. Cemented Carbide, 1999, 16(2): 65–69.
- [4] 杨宣增, 范细东. 多元硼化物系金属陶瓷的发展概况 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 6: 49–52.
YANG Xuanzeng, FAN Xidong. Review for development of multiple-boride base cermets [J]. Rare Metals and Cemented Carbide, 2000, 6: 49–52.
- [5] 王盘鑫. 粉末冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 334–335.
WANG Panxin. Powder Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997. 334–335.
- [6] Smid I, Kny E. Evaluation of binder phases for hardmetal systems based on TiB_2 [J]. Refractory Metals & Hard Materials, 1988, 7(3): 135–138.
- [7] Yuriditsky B. TiB_2 -based cermets [J]. Refractory Metals & Hard Materials, 1990, 9(1): 32–35.
- [8] Jungling Th, Sigl L S, Oberacker R, et al. New hardmetals based on TiB_2 [J]. Int J of Refractory Metals & Hard Materials, 1993–1994, 12(2): 71–88.
- [9] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 296–298.
LI Rongjiu. Ceramic-metal composites [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 296–298.
- [10] 王德尊. 金属力学性能 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1993. 62–65.
WANG Dezun. Mechanical Property of Metal [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1993. 62–65.

Preparation of large-scale $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ cermet by combustion synthesis+ pseudo hot isostatic pressing

XU Qiang, ZHANG Xing-hong, ZHANG Xue-zhong, HAN Jie-cai
(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology,
Harbin 150001, China)

[Abstract] Large-scale $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ cermet from Ti, B, Cu and Ni powders was produced by combining combustion synthesis with pseudo hot isostatic pressing. The diameter of the product is 240 mm. The synthesized product was identified using X-ray diffraction (XRD) and the result showed that only TiB_2 and (Cu, Ni) phases, without Cu and Ni phases, existed in the product. The microstructure was observed using scanning electron microscope (SEM). TiB_2 ceramics have skeletal structure. TiB_2 reinforcement, which is fine and uniform, grows in near equivalent axis-like shape. The relative density of the synthesized product is 94.2%. The bending strength and fracture toughness of the product are 599.4 MPa and $12.56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively.

[Key words] combustion synthesis; pseudo hot isostatic pressing; $\text{TiB}_2\text{-Cu-Ni}$ cermet

(编辑 杨 兵)