

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0115- 05

高能球磨制备 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ 块体纳米晶复合材料^①

席生岐¹, 周敬恩¹, 朱蕊花¹, 郑玉峰², 郑修麟²

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049; 2. 西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710072)

[摘 要] 通过对 Al-Ti 系和 Al-TiO_2 系进行高能球磨和压制烧结制备了固态原位反应生成的纳米晶块体 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ 复合材料。研究表明: Al-Ti 合金系高能球磨后, 各组元晶粒得到细化, 并且 Ti 在 Al 中发生了强制超饱和固溶, 烧结时原位反应形成纳米晶 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ 复合材料; 而 Al-TiO_2 反应体系高能球磨仅发生组分晶粒细化, 烧结时 TiO_2 部分还原并和 Al 原位反应生成纳米晶 $(\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Al}_3\text{Ti})/\text{Al}$ 复合材料。

[关键词] 块体纳米晶复合材料; $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ 复合材料; 高能球磨; 原位反应烧结

[中图分类号] TF 123. 11

[文献标识码] A

纳米晶复合材料是指组分相在形态上被缩小至纳米尺度(5~ 100 nm)的复合材料^[1]。纳米晶材料是利用微粒排列不同于结晶组分的界面, 使该材料具有新的特殊性能。一般采用气相沉积-原位加压法制备纳米微晶块, 但工艺复杂、产量低, 得不到大块试样, 也难制备组分可选的复合材料。因而目前对纳米材料宏观性能的报导很少^[2]。一般单相纳米晶材料属于非平衡态, 存在组织不稳定性问题, 这是块体纳米晶材料的制备障碍, 也是其难以广泛应用的原因之一, 解决这个问题的可能途径之一是开发纳米晶复合材料。在新开发的各种制备工艺中, 高能球磨工艺具有多种潜在的优势, 特别是具有工业化生产的潜力。近年的研究^[3, 4]表明, 由于高能球磨过程中引入大量的应变、缺陷及纳米量级的微结构, 使得合金化过程的热力学和动力学过程不同于普通的固态反应, 可用于制备纳米尺度的合金及复合材料。作者以此工艺为手段, 选择有着强烈应用背景的铝基复合材料为研究对象, 进行块体纳米晶 Al 基复合材料的制备研究。

1 实验

1.1 反应体系选择

为了探索研制块体纳米晶 Al 基复合材料的途径, 采用的第二强化相为 Al_3Ti 金属间化合物。为此, 选用二种反应体系进行高能球磨制备纳米晶复合材料: 1) 金属-金属类, $\text{Al} + \text{Ti}$; 2) 金属-氧化物

类, $\text{Al} + \text{TiO}_2$ 。

1.2 高能球磨工艺

高能球磨采用在搅拌式高能球磨机上进行。在球磨过程中, 球磨的研磨强度对固态反应的进程有重要影响^[5], 研磨强度主要受转速 N 和球料比 C_R 的影响, 转速 N 越高, 球料比 C_R 越大, 研磨强度越大。对于 $\text{Al} + \text{Ti}$ 体系, 采用低转速较短时间和高转速较长时间两种工艺研磨, 对比研究工艺条件对合金化的影响; 而对于 $\text{Al} + \text{TiO}_2$ 体系, 由于还原反应的热焓较小, 对该体系则采用高转速、大球料比和较长时间的研磨, 以期有利于反应进行。为防止高能球磨过程中粉末发生氧化, 采取普通氮气作保护气氛。同时, 为防止研磨过程中温度升高, 用循环水冷却。据此, 设计的高能球磨方案见表 1, 所用原料均为化学纯, Al 粉粒度为 75 μm , Ti 粉粒度为 100 μm , TiO_2 的为 150 μm 。

1.3 块体材料的制备

表 1 高能球磨粉末制备工艺方案

Table 1 Technique parameters of high energy ball milling

Powder No.	Composition (mass fraction)	$N / (\text{r} \cdot \text{min}^{-1})$	C_R	Milling time/h
P1	$\text{Al} 12\% \text{Ti}$	300	20	12
P2	$\text{Al} 12\% \text{Ti}$	400	20	16
P3	$\text{Al} 10\% \text{TiO}_2$	400	40	16

① [基金项目] 西安交通大学“振兴教育行动计划”资助项目
[作者简介] 席生岐(1964-), 男, 副教授。

[收稿日期] 2001- 09- 07; [修订日期] 2001- 11- 14

块体材料采用压制后烧结的方法制备。对 P1 和 P2 粉末在压制前采用退火和不退火两种处理,考察退火处理对压制工艺的影响,退火工艺为普通氮气保护,400 °C 保温 4 h(块材编号分别为 S1—P1+退火;S2—P2+退火;S3—P1+不退火;S4—P2+不退火);对 P3 粉末则不进行退火处理,直接压制(块材编号 S5)。压制工艺统一为 20 g 粉末在拉伸机上 451 MPa 压力下压制成 12 mm × 45 mm × 12 mm 的坯体。对压制的坯体,以普通氮气保护,在 620 °C 烧结 2 h 制成块材。

1.4 测试与分析

对 P1, P2, P3 粉末和 S4, S5 块材进行 X 射线衍射分析,研究其相组成。对 S4 试块烧结后,进行透射电镜组织分析。

2 结果与分析

2.1 高能球磨粉末

2.1.1 AlTi 合金粉末

对不同工艺条件下研磨的 AlTi 合金粉末进行 X 射线衍射分析,结果见图 1。从图 1 中可见,研磨过程中没有新相生成,Al 峰向小角度方向偏移,表明有 Ti 溶入 Al 中。938 K 时 Ti 在 Al 中的平衡固溶度仅有 0.7% (摩尔分数)^[6]。而在球磨过程中,在较强的研磨强度下(P2 粉末),根据 Al 峰的偏移量计算,Ti 在 Al 中的固溶度超过 3.6%。高能球磨使得 Ti 向 Al 中强制固溶,在实验条件下,尚不足以形成 Al₃Ti 金属间化合物。

由图 1 还可看到,研磨后衍射峰变宽,说明 Ti 和 Al 的晶粒都被细化。比较而言,研磨强度增大,衍射峰更宽,晶粒细化程度增加。根据谢乐公式^[7]

计算得到 P2 粉末中 Al 晶粒的平均尺寸为 69.3 nm,而 Ti 晶粒的尺寸由于 Ti 峰很弱,难以进行计算。对比分析可见,高能球磨时的研磨强度和研磨时间对粉末的最终状态影响很大。高强度较长时间的研磨使得粉末中组分充分均匀和细化,并发生较大程度的强制固溶,为其在后续的压制烧结中进行固态原位反应,形成超细纳米晶复合材料创造了有利条件。

2.1.2 AlTiO₂ 复合粉末

图 2 所示是 P3 粉末的 X 射线衍射分析结果。可以看出,研磨后,仍是 Al 峰和 TiO₂ 峰,研磨没有发生还原反应。也不存在衍射峰位偏移,仅发生衍射峰的宽化,表明研磨后粉末中 Al 和 TiO₂ 均被细化,其中 Al 晶粒的平均尺寸为 62.3 nm, TiO₂ 晶粒的平均尺寸为 47.4 nm。高能球磨还原反应一般受反应体系(反应热力学)和研磨条件(反应动力学)两方面的影响^[5]。反应体系的热焓越大,高能球磨时还原反应越容易发生。Al 还原 TiO₂ 的反应热焓较小,虽有反应的可能性,但在本实验条件下,没有充分的动力学条件,因此球磨时没有发生还原反应。高能球磨的粉末具有超细纳米晶的组织结构,虽然在研磨时没有形成新相,但却为随后的烧结制备原位生成纳米晶复合材料创造了必备的有利条件。

2.2 块体纳米晶材料

高能球磨的粉末经冷压后烧结制成块体复合材料。对制备的块体试样进行 X 射线衍射分析,并利用透射电镜进行了组织观察。

图 3 所示是烧结后 S4 试样的 X 射线衍射图。从图中可以看出,烧结后,Ti 峰消失,出现了 Al₃Ti

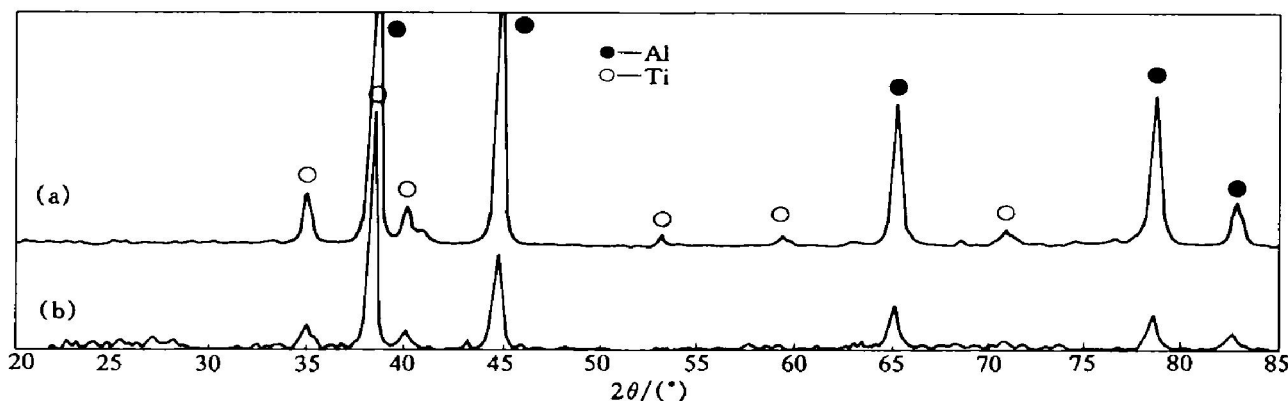


图 1 AlTi 合金粉末的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of AlTi alloy powders

(a) —P1 powder; (b) —P2 powder

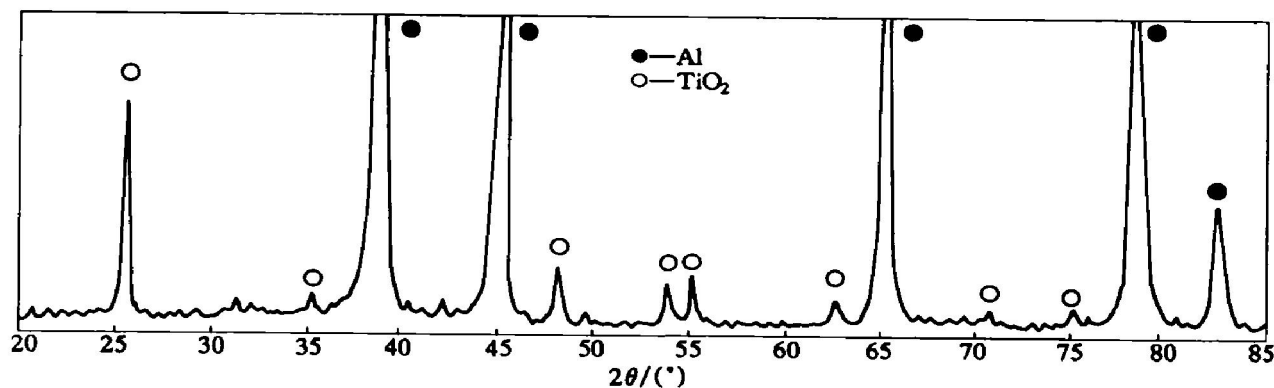


图 2 P3 粉末的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD pattern of powder P3

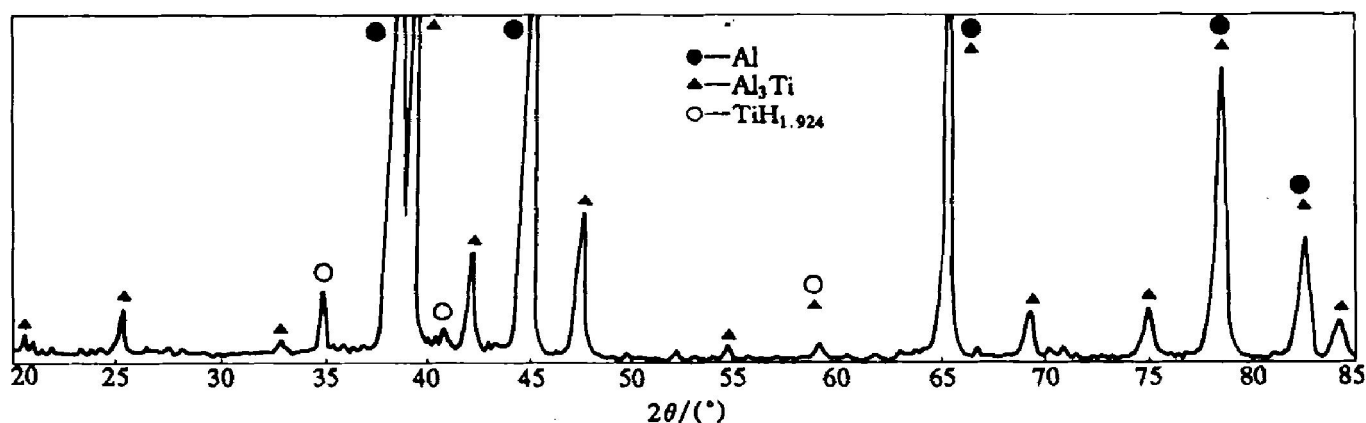


图 3 S4 试样的 X 衍射图

Fig. 3 XRD pattern of sample S4

峰,表明烧结时发生了 $\text{Al} + \text{Ti} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$ 的原位反应。和研磨态(如图 1(b)所示)相比, Al 峰仍向小角度方向偏移,只是偏移量减小,表明仍有少量 Ti 固溶在 Al 中。同时发现有少量的 Ti 以 $\text{TiH}_{1.924}$ 形式存在,这可能是研磨时加入的过程控制剂——硬脂酸在高温下发生分解,生成的 H 和 Ti 结合的结果。

经计算基体 Al 的晶粒尺寸为 85.4 nm,和烧结前相比有所长大,生成的 Al_3Ti 的平均晶粒尺寸为 93.6 nm,都在同一纳米尺度范围。图 4 所示为 S4 试样的选区电子衍射图和暗场形貌像,选区电子衍射图中 Al 和 Al_3Ti 均呈环状,从 Al 的暗场像可见 Al 的晶粒尺寸约为 40~60 nm 和 X 射线衍射计算结果基本相符,表明确实形成纳米复合材料。

图 5 所示是 S5 试样的 X 射线衍射图。与研磨态(如图 2 所示)相比,烧结后 TiO_2 峰消失,出现了 Al_3Ti 和 Ti_2O_3 峰,但没有 Al_2O_3 峰。这可能是过程控制剂参与反应的结果。在烧结时控制剂分解产生的还原性物质将 TiO_2 中的氧夺取出来,以 CO_2 或 H_2O 的方式排出,还原出的 Ti 又与 Al 反应生成 Al_3Ti 。反应由固体物质的表面向内部进行,由于还

原性物质的量不足, TiO_2 未能被完全还原而生成 Ti_2O_3 。

由图 5 还可看出,烧结后 Al 的峰位无偏移,表明 Al 中无物质固溶。与粉末研磨态相比,烧结试样中 Al 的晶粒尺寸也有所长大,由 62.3 nm 长成 85.5 nm。

在制备块体纳米材料过程中,高温烧结时对晶粒生长的控制十分重要,它决定制备工艺的成败。晶粒生长的过程也就是晶界的运动过程^[9],对于单相多晶材料,可得到式(1):

$$\bar{G}^2 - \bar{G}_0^2 = ct \quad (1)$$

式中 c 为常数。该式即为起始晶粒尺寸是 $\bar{G}_0$ 时的抛物线晶粒生长规律,此式假定晶界宽度在晶粒生长过程中保持为常数,理由是晶界没有受到杂质或第二相的影响,而晶粒尺寸并不影响晶界宽度。对于晶界上有杂质偏析或第二相沉淀的情况,由于它们会对晶界运动产生牵制作用,从而对晶粒的生长产生影响,在这种情况下,晶粒生长规律通常变为式(2):

$$\bar{G}^3 - \bar{G}_0^3 = ct \quad (2)$$

由于晶界上的第二相要牵制晶界的运动,因而

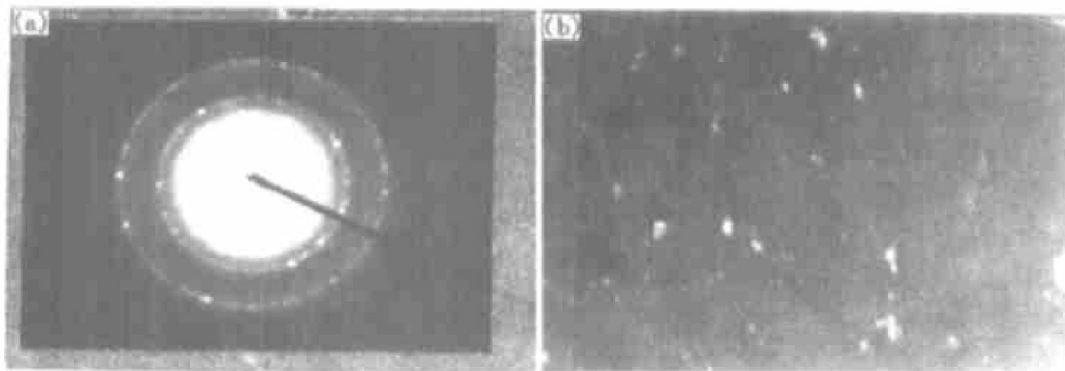


图 4 S4 试样的选区电子衍射图(a)和暗场像(b)

Fig. 4 SEI (a) and DFI (b) of sample S4

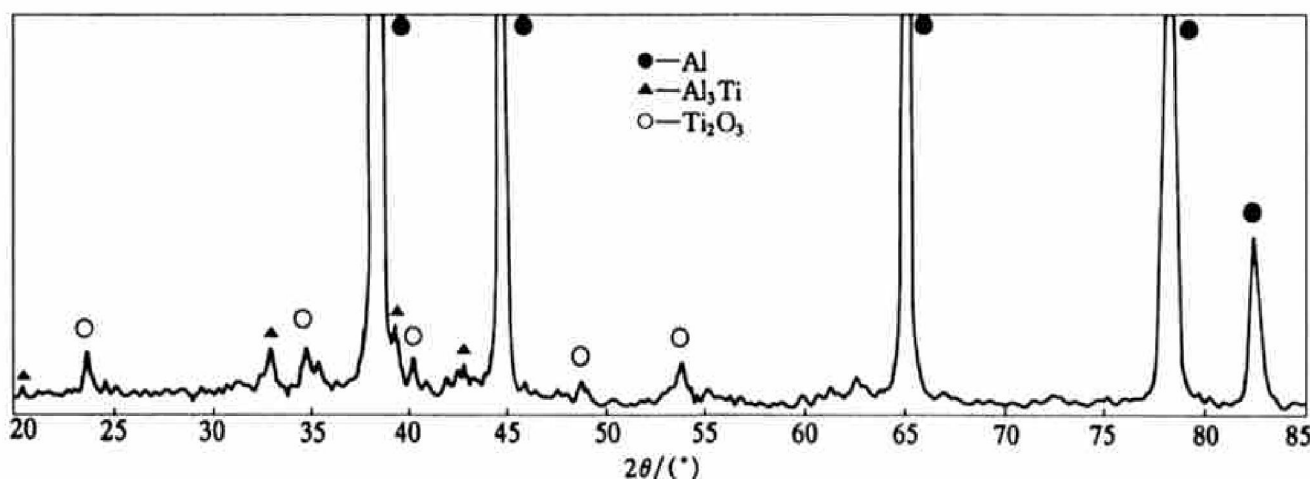


图 5 S5 试样的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD pattern of sample S5

晶界上第二相的数量和尺寸与晶粒生长可能达到的程度密切相关。当第二相处于晶界上时,总的晶界能量减少,在晶界上的第二相削弱了晶界的运动能量,当第二相所产生的阻力等于弯曲晶界运动的驱动力时,晶界将停止运动,即晶粒将停止生长而保持在某一极限尺寸值。晶粒极限尺寸 G_f 与第二相的体积分数 φ_f 及第二相的尺寸 d 有如下关系^[9]:

$$\left. \begin{aligned} G_f &= 0.3 \frac{d}{\varphi_f} \\ &\text{(第二相弥散分布)} \\ G_f^2 &= 0.6 \frac{d^2}{\varphi_f} \\ &\text{(第二相完全分布在晶界上)} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式(3)表明,当第二相的尺寸减小而体积分数增大时,极限晶粒尺寸将减小,即第二相的影响将增强。因此可以利用第二相来控制晶粒的生长,使晶粒尺寸稳定在某一范围。对于实验的两种烧结体系,在烧结过程中都存在原位反应,生成第二相,因此基体晶粒的生长过程受到控制。最终制备出块

体纳米晶复合材料。

3 结论

1) 采用高能球磨和压制烧结工艺制备了块体纳米晶 Al 基复合材料。

2) Al-Ti 合金系经高能球磨后,各组元晶粒得到细化,而且 Ti 在 Al 中发生强制超饱和固溶;而 Al-TiO₂ 反应体系高能球磨仅发生组分晶粒细化。

3) 球磨后的 Al-Ti 合金烧结时发生原位反应,形成纳米晶 Al₃Ti/Al 复合材料。

4) 高能球磨的 Al-TiO₂ 复合材料烧结时, TiO₂ 部分还原,并和 Al 原位反应生成(Ti₂O₃+ Al₃Ti)/Al 复合材料。

[REFERENCES]

- [1] 董远达, 柳 林. 机械化学反应生成 TaC 和 TaSi 纳米晶 [J]. 材料研究学报, 1994, 8(6): 543.

DONG Yuan-da, LIU Lin. Nanocrystalline TaC and

- TaSi formed by mechanochemical reaction [J]. Journal of Materials Research, 1994, 8(6): 543.
- [2] Gliter H. Nanophase materials [J]. Prog Mater Sci, 1989, 33: 235.
- [3] Koch C C. Mechanical milling and alloying [J]. Materials Science and Technology, 1992, 15: 193.
- [4] Schaffer G B, McCormick P G. Mechanical alloying [J]. Materials Forum, 1992, 16: 91.
- [5] XI Sheng-qi, QU Xiao-yan, MA Ming-liang, et al. Solid-state reaction of Al/CuO couple by high energy ball milling [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 8(1): 43–46.
- [6] Brandes E A. Smithells Metals Reference Book. Sixth Edition [M]. 1983. 1254.
- [7] Guinier A. X-ray Diffraction [M]. Freeman, San Francisco, 1963. 124.
- [8] 崔国文. 缺陷、扩散与烧结 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- CUI Guo-wen. Defects, Diffusion and Sintering [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990.

Preparation of bulk $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ nanocomposite by high energy ball milling and in-situ reaction sintering

XI Sheng-qi¹, ZHOU Jing-en¹, ZHU Ru-hua¹, ZHENG Yu-feng², ZHENG Xiur-lin²

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. College of Materials Science and Engineering, North-western Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

[Abstract] The bulk nanocrystalline $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ composite was synthesized by high-energy ball milling and in-situ reactive sintering. Two kind of reactive system, i. e. , $\text{Al}-12\%\text{Ti}$ and $\text{Al}-10\%\text{TiO}_2$, were used as origin materials for ball milling. After the ball milling Al-Ti powder was compressed and sintered, the bulk nanocrystalline $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}$ composite was prepared. For the ball milled Al-TiO_2 powder, the bulk nanocrystalline ($\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Al}_3\text{Ti}$)/Al composite was prepared.

[Key words] bulk nanocrystalline composite; AlTi_3/Al composite; high-energy ball milling; in-situ reactive sintering

(编辑 杨 兵)