

[文章编号] 1004- 0609(2002)01- 0151- 04

原位反应纳米 TiB_2/Cu 复合材料的制备和微结构^①

王耐艳¹, 涂江平¹, 杨友志¹, 齐卫笑¹, 刘 芙², 张孝彬², 卢焕明², 刘茂森¹

(1. 浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027; 2. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

[摘 要] 利用原位反应技术, 通过控制反应物 B_2O_3 和石墨的含量制备了原位生长纳米 TiB_2 增强 Cu 基复合材料。用 XRD, EDS, TEM 对 TiB_2/Cu 原位复合材料进行微结构分析, 研究表明铜基体中弥散分布着 50 nm 的 TiB_2 颗粒, 并对 Cu 基体有良好的增强作用。

[关键词] 原位反应; 纳米 TiB_2 ; Cu 基复合材料

[中图分类号] TG 135.6

[文献标识码] A

原位反应技术是目前制备颗粒增强型金属基复合材料[PRMMC]的有效方法之一。其基本原理是在金属基体中加入或通入能生成某种第二相的合金元素或化合物, 在一定温度下于金属基体中发生原位反应, 形成原位复合材料^[1, 2]。原位反应生成的增强相具有亚微尺寸、界面清洁、与基体结合良好、呈弥散分布。这些原位复合材料具有高强度、高弹性模量、良好的抗疲劳性能、耐磨性能和高温抗蠕变性能^[3, 4]。据报导^[5]添加适量的增强相, 原位反应铜基复合材料的屈服强度 ≥ 600 MPa(纯 Cu 的屈服强度约 350 MPa), 同时具有良好的导电率, 使铜基复合材料在电阻焊电极、触头、引线、微波管结构及整流子等方面具有潜在的应用前景。 TiB_2 晶体属于 C32-A1B2 型结构, 熔点为 3 225 $^\circ\text{C}$, 硬度仅次于金刚石、BN 和 B_4C , 弯曲强度高达 750 MPa, 电阻率为 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[6, 7], 导电、导热性能优良, 兼有结构陶瓷和功能陶瓷的双重用途, 是具有独特优异性能的材料, 因而作为金属基复合材料的增强相日益倍受关注。Biselli^[8] 和董仕节^[9] 等人分别用 Cu , Ti 和 B 粉末, 采用机械合金化法, 通过控制适当的烧结温度, 成功地制备了原位反应 TiB_2 增强 Cu 基复合材料; 美国麻省理工学院(MIT)的研究者们通过混合二组元或多组元液态金属发生化学反应并快速凝固, 制备了纳米尺寸(50 nm) TiB_2 颗粒增强 Cu 基原位复合材料^[10]。本文作者采用原位法制备了 Cu -纳米 TiB_2 复合材料并对原位复合材料的显微结构进行了分析。

1 实验

本实验用电解铜(纯度 99.95%)、工业纯钛(纯度 98.2%)为原料, 在真空感应炉中加热至 1 400~1 500 $^\circ\text{C}$, 静置片刻, 然后以 Ar 气为载体, 以石墨为还原剂, 按化学计量比(B_2O_3 , C 的摩尔比为 1:3)将 B_2O_3 和 C 粉末加入 Cu-Ti 熔液中, 产生原位反应, 通过选择最佳的反应温度和时间来控制合金熔体中原位反应生成 TiB_2 颗粒的数量和尺寸, 再快速凝固浇铸成铸锭, 制备复合材料(理论化学成分为 3.5% TiB_2 , 其余为 Cu), 原位反应实验装置示意图如图 1 所示。将所制备的原位复合材料进行热变形成 $d 12\text{mm}$ 的棒材和冷变形(中间退火)成 $d 1\text{mm}$ 的线材。

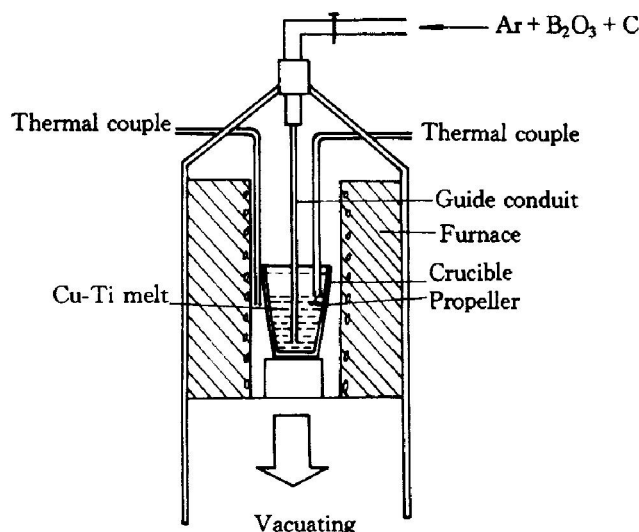


图 1 原位反应装置示意图

Fig. 1 Scheme of in-situ reaction apparatus

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50071055); 浙江省自然科学基金资助项目(500042); 教育部留学人员启动基金资助项目
[收稿日期] 2001- 01- 21; [修订日期] 2001- 04- 09 [作者简介] 王耐艳(1971-), 女, 硕士研究生。

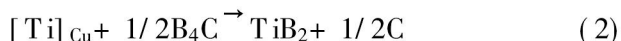
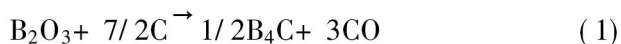
用透射电镜(TEM)、EDS 和 XRD 对原位复合材料进行显微结构分析;用洛氏硬度计进行硬度测定;对 $d1\text{ mm}$ 试样在四点式 SB2230 型直流数字电阻测试仪测定电阻,并计算电导率;在电子万能试验机上测定其力学性能。

2 结果与讨论

2.1 原位反应制备 TiB_2/Cu 复合材料的热力学分析

制备界面清洁、致密的原位反应复合材料,在工艺上必须处理好以下问题:1) 减少复合材料的气孔率;2) 抑制有害金属间化合物的析出;3) 使反应获得的颗粒能高度弥散分布,对基体起弥散强化作用^[11]。本实验采用的方法:用真空感应熔炼法除去熔液中因反应产生的气体,减少复合材料的气孔率; B_2O_3 、C 粉末以 Ar 气为载体通入熔液,并通过可控流量法,控制 B_2O_3 、C 的含量,抑制中间产物的生成,以及弥散分布 B_2O_3 、C 颗粒,以使最终获得 TiB_2 颗粒弥散分布于 Cu 基原位复合材料中。

在高温还原气氛下, B_2O_3 被 C 还原,Cu-Ti 熔液中可能存在的反应:



根据冶金热力学,在一定的压强下,反应自由能的变化为:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln(\gamma_p x_p) / (\gamma_r x_r)$$

其中各个反应的标准自由能为:

$$\Delta G_1^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 864\,090.0 - 464\,T,$$

$$\Delta G_2^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -440\,809.9 + 86.3\,T,$$

$$\Delta G_3^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 884\,822.0 - 467\,T,$$

$$\Delta G_4^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -461\,541.9 + 89.3\,T,$$

$$\Delta G_5^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -302\,990.3 + 74\,T,$$

$$\Delta G_6^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -184\,800 + 12.6\,T$$

各反应的标准自由能随温度的变化关系如图 2 所示。在本实验温度范围内反应(4)比反应(5)的标准自由能低,说明在熔液中反应(4)比反应(5)容易进行。通过调整 B_2O_3 、C 和 Ar 气的流量,达到控制反应(1)和反应(3)的反应速度。虽然熔液中的 C 有

可能与 Ti 发生反应,形成 TiC,但由于 C 含量较低, TiB_2 比 TiC 的标准生成自由能小,故反应(7)更易进行,所以在熔液中稳定的反应产物是 TiB_2 。

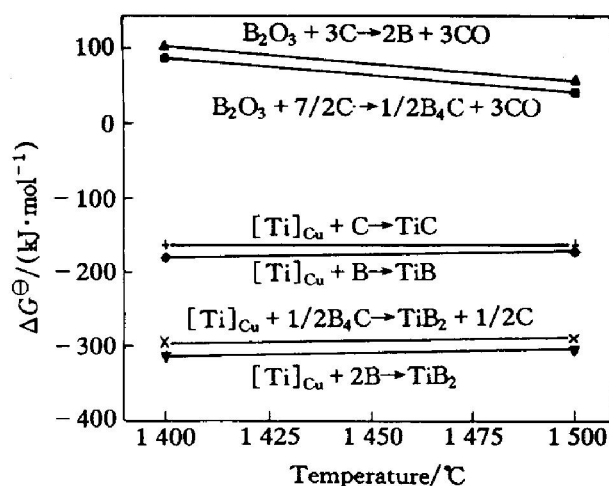
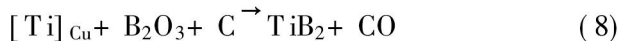


图 2 标准自由能-反应温度的变化关系

Fig. 2 Variation of Gibbs free energy with reaction temperature



熔液中发生的总反应为



2.2 原位反应纳米 TiB_2/Cu 复合材料的微结构和性能

对所制备的原位复合材料进行 TEM 分析,如图 3 所示。图中可见在基体内部存在着尺寸均匀(约 50 nm)、弥散分布的圆形颗粒,且颗粒与基体之间界面清晰。

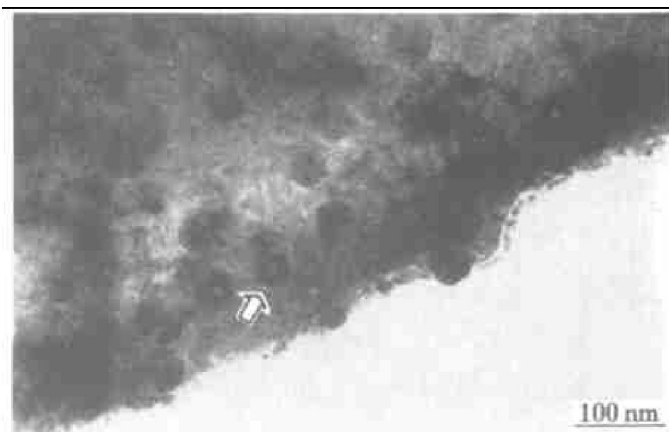


图 3 原位复合材料 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of in-situ composite

图 4 所示为原位反应制备复合材料的 XRD 分析,分析表明出现了 TiB_2 衍射峰、少量 Cu_3Ti 衍射峰,初步确定 Cu 基体中的第二相颗粒为 TiB_2 ,以及可能在熔体中反应剩余的微量 Ti 与 Cu 形成 Cu_3Ti 。

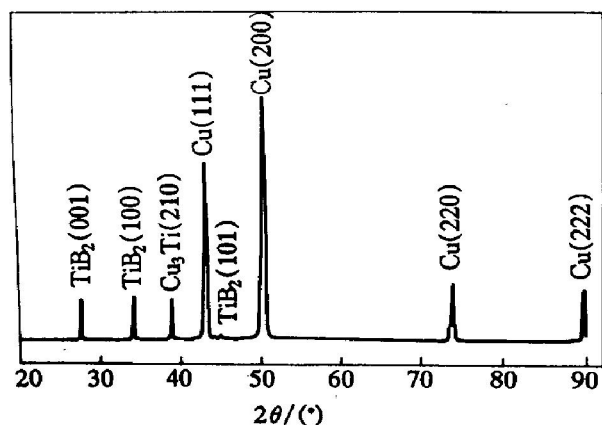


图 4 原位复合材料 XRD 分析

Fig. 4 XRD Spectrum of in-situ composite

图 5 所示为原位复合材料第二相颗粒及相邻区域的 EDS 谱(如图 3 箭头所示), 分析表明第二相颗粒中存在较高的 Ti 含量(19.5%), 综合 XRD 和 EDS 分析结果, 表明原位复合材料基体中第二相纳米颗粒为 TiB₂。王自东^[12]等人在原位反应法制备的金属基复合材料中, 用 TEM 观察到这种“内晶型”复合结构的存在。Nakahira 等人^[13]认为, “内晶型”纳米颗粒与基体之间保持共格关系, 结合牢固; 纳米颗粒与基体之间的拉应力导致穿晶断裂, 并形成二次偏转, 松弛应力; 纳米颗粒在晶体内部形成次界面, 钉扎位错有利于提高力学性能。实验测得纳米 TiB₂/Cu 原位复合材料的硬度为 58.1HV, 抗拉强度为 635.6 MPa, 延伸率为 7.22%, 电导率为 19.81% IASC, 证明了第二相粒子 TiB₂ 对基体的强化作用, 但电导率下降幅度过大, 须进一步改善工艺。

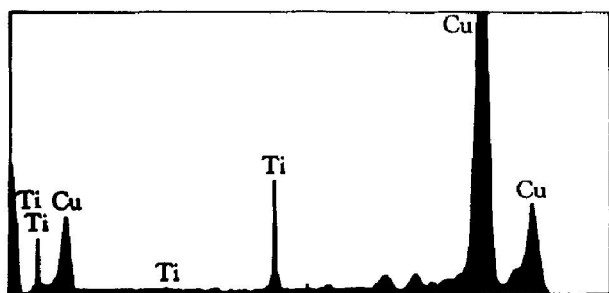


图 5 原位复合材料中第二相颗粒及相邻区域的 EDS 分析

Fig. 5 EDS of second phase and its nearby region in in-situ composite

3 结论

1) 通过控制 B₂O₃ 和 C 的含量, 用原位法制备

了纳米 TiB₂/Cu 原位复合材料, 且纳米 TiB₂ 与基体之间界面清晰, 结合良好。

2) 尺寸均匀的纳米 TiB₂ 颗粒弥散分布于 Cu 基体中, 并对基体有良好的增强作用。

[REFERENCES]

- [1] Tjong S C, Ma Z Y, Li R K Y. The dynamic mechanical response of Al₂O₃ and TiB₂ particulate reinforced aluminum matrix composites produced by in-situ reaction [J]. Materials Letters, 1999, 38: 39–44.
- [2] Yih P, Chung D D L. Titanium diboride copper-matrix composites [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 1703–1709.
- [3] Chrysanthou A, Erbaccui G. Production of copper-matrix composition by in situ processing [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30: 6339–634.
- [4] Ma Z Y, Tjong S C, Wang Z G. Cyclic and static creep behavior of Al-Cu alloy composite reinforced with in-situ Al₂O₃ and TiB₂ particulates [J]. Material Science and Engineering, 1999, A246: 177–187.
- [5] Lee Jong Sang, Jung J Y, Lee Eon-Sik, et al. Microstructure and properties of titanium boride dispersed Cu alloys fabricated by spray forming [J]. Materials Science and Engineering, 2000, A227: 274–283.
- [6] 黄振源. TiB₂ 粉末——一种极具开发和应用前景的陶瓷原料 [J]. 中国有色金属学报, 1994, 3(5): 110–113.
HUANG Zhen-yuan. TiB₂ powder—a new developable and applicable ceramics [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1994, 3(5): 110–113.
- [7] 纪嘉明, 周 飞, 李中华, 等. TiB₂ 和 ZrB₂ 晶体结构和性能的电子理论研究 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 358–360.
JI Jia-ming, ZHOU Fei, LI Zhong-hua, et al. Electron theory studies on structure and properties for TiB₂ and ZrB₂ phases [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 358–360.
- [8] Jing S C, Lau K C. Abrasive wear behavior of TiB₂ particle-reinforced copper matrix composites [J]. Material Science and Engineering, 2000, A282: 183–186.
- [9] 董仕节, 雷永年, 史耀武. 原位生成 TiB₂/Cu 复合材料的研究 [J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(5): 69–74.
DONG Shi-jie, LEI Yong-nian, SHI Yao-wu. In-situ formation of titanium diboride/copper composite [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2000, 34(5): 69–74.
- [10] Lee A, Sanchez-Caldera L, Turker Oktay S, et al. Liq

- uid metal mixing process tailors MMC microstructures [J]. *Advanced Materials & Processes*, 1992, 8: 31–34.
- [11] 李春玉, 柴世昌, 李 英. 原位反应法制备铝基复合材料的工艺原理 [A]. '94 秋中国材料研讨会论文摘要集(上) [C]. 北京: 1994. 752.
- LI Chun-yu, CHAI Shi-chang, LI Ying, et al. Technological principle of aluminum matrix composites by in-situ reaction [A]. '94 C-MRS [C]. Beijing: 1994. 752.
- [12] 王自东, 胡汉起, 李春玉, 等. 原位反应法制备铝基“内晶型”复合材料的研究 [A]. '94 秋中国材料研讨会论文摘要集(上) [C]. 北京: 1994. 754.
- WANG Zhi-dong, HU Han-qi, LI Chun-yu, et al. Study of preparation of aluminum matrix “Nei Jing Xing” composites [A]. '94 C-MRS [C]. Beijing: 1995. 754.
- [13] Nakahira A, Fukushima Y, Niihara K. The Al_2O_3 -SiC-ZrO₂ composite ceramics [J]. *Powder and Powder Metallurgy*, 1989, 36(6): 746–751.

Preparation and microstructure of nanoscale TiB_2/Cu in-situ composites

WANG Nai-yan¹, TU Jiang-ping¹, YANG You-zhi¹, Qi Wei-xiao¹,
LIU Fu², ZHANG Xiao-bin², LU Huan-ming², LIU Mao-sen¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, China;

2. Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

[Abstract] The TiB_2 nanoparticles reinforced copper matrix composites were prepared by in-situ reaction which was controlled the content of reactant B_2O_3 and graphite. Microstructures of the in-situ TiB_2/Cu nanoparticle composites were analyzed using XRD, EDS and TEM. The result shows that the in-situ synthesized TiB_2 particles with a size of 50 nm disperse in copper matrix and have a significant reinforcement for the copper matrix.

[Key words] in-situ reaction; TiB_2 nanoparticle; Cu matrix composites

(编辑 何学锋)