

[文章编号] 1004- 0609(2002) 04- 0693- 08

$\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末机械合金化^①

董仕节¹, 史耀武², 雷永平², Zhou Norman³

(1. 湖北汽车工业学院 材料系, 十堰 442002; 2. 北京工业大学 材料系, 北京 100022;

3. Department of Mechanical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada)

[摘 要] 利用 XRD, SEM 和 DTA 等方法分析了 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末在机械合金化过程中的结构变化。结果表明: $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末通过机械合金化可以形成 $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{B})$ 及 Al_2O_3 和少量的 TiCu_3 粉末, Al_2O_3 是通过机械合金化过程中局部的自维持反应形成的, 并且有 6~ 12 h 的孕育期。在所研究的体系中, 先产生 $4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 的自维持反应, 此反应诱发了随后的 $2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 自维持反应。球磨过程中局部的自维持反应与普通的自蔓延反应有相似的一面, 其不同点主要是点燃温度低, 点燃位置多。

[关键词] 机械合金化; 铜合金; 自维持反应; 复合材料

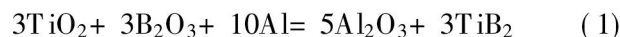
[中图分类号] TG 431

[文献标识码] A

TiB_2 增强铜基复合材料具有较高的强度、电导率和高的软化温度(900 ℃左右), 因而有关 TiB_2 增强铜基复合材料的研究成为复合材料研究领域的一个热点^[1~ 3]。由于 Ti 和 B 的亲合力很大, 采用一般的铸造和粉末冶金的技术制造的此类复合材料中, TiB_2 偏析较大而且呈树枝状分布, 使 TiB_2 增强铜基复合材料达不到预期的性能。为了减少 TiB_2 偏析和细化 TiB_2 颗粒, 采用原位生成是较理想的方法。利用机械合金化形成 $\text{Cu}(\text{B}, \text{Ti})$ 过饱和固溶体, 然后在加热和加压过程中生成增强相 TiB_2 , 这种制备金属基复合材料的技术是近年来发展的一种新技术。该技术制备金属基复合材料的优点主要是: 1) 增强相与基体具有良好的结合性; 2) 增强相颗粒在基体内原位生成, 增强相颗粒表面无污染; 3) 增强相颗粒分布均匀, 尺寸细小。为了降低 TiB_2 增强铜基复合材料的生产成本, 用廉价的 B_2O_3 和 TiO_2 代替价格高的 B 和 Ti 是一个较好的途径。本文作者采用廉价的 B_2O_3 和 TiO_2 以及 Cu, Al 为原料, 通过机械合金化获得了细颗粒的 Al_2O_3 和 $\text{Cu}(\text{B}, \text{Ti})$ 过饱和固溶体, 为随后的加压烧结生产($\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) 颗粒增强铜基复合材料创造了条件。此外, 机械合金化过程中的自维持反应, 也是近年来材料研究中的一个热点^[4, 5], 但有关 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末之间的自维持反应尚未见报道。基于此, 对 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末在机械合金化过程中的自维持反应进行了探讨。

1 实验方法

将纯度为 99.9% 的铜粉($< 150 \mu\text{m}$), 99.9% 的铝粉($< 150 \mu\text{m}$), 99.9% 的 TiO_2 粉($< 150 \mu\text{m}$), 99.4% 的 B_2O_3 粉($< 150 \mu\text{m}$), 还有 99.5% 的钛粉($< 150 \mu\text{m}$), 99.4% 的硼粉($< 50 \mu\text{m}$), 按表 1 中的配比进行混合, 混合的原则是 TiO_2 , B_2O_3 和 Al 能完全进行下列化学反应所需的摩尔比。



为了更好地研究 TiO_2 和 B_2O_3 对上述反应的影响, 还特别配制了编号为 2 和 3 的混合粉。将混合粉分别置于不锈钢球磨罐中, 然后在充有高纯氩气的罐中进行机械合金化。

表 1 实验用混合粉末配比(质量分数, %)

Table 1 Composition of mixed powders in this study (mass fraction, %)

No.	Cu	TiO_2	B_2O_3	Al	Ti	B
No. 1	96.4	1.20	1.05	1.35	—	—
No. 2	91.8	4.80	—	2.10	—	1.30
No. 3	96.6	—	1.38	1.08	0.94	—

机械合金化在自制的球磨机上进行, 球磨机转速为 330 r/min, 球料比为 25: 1。机械合金化过程中每隔一段时间取出少量的粉末进行分析, 分析的内容包括 X 射线衍射、扫描电镜分析和差热分析等。X 射线衍射(XRD) 分析采用的是 D/max3B 型

① [收稿日期] 2001- 11- 05; [修订日期] 2002- 03- 22

[作者简介] 董仕节(1965-), 男, 副教授, 博士。

粉末晶体衍射仪, 利用 $\text{CuK}\alpha$ 衍射 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), Ni 滤波, 扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$, 从 X 射线衍射谱上确定机械合金化后粉末的相组成; 利用 JSM-35CF 扫描电子显微镜 (SEM) 观察颗粒在机械合金化过程中的形貌变化; 差热分析是在 CRY-2 型差热分析仪上进行的, 分析时的加热速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 采用 99.999% 氩气保护。

2 实验结果

2.1 机械合金化过程中 XRD 分析结果

图 1 所示是 Cu-Al-B-TiO_2 粉末经过不同时间机械合金化后的 X 射线衍射谱。可知, 经过 6 h 的机械合金化后, Cu 的衍射峰的位置向左偏移且有所宽化, B 的衍射峰有较大的下降, Al 的衍射峰也有所降低, TiO_2 的衍射峰基本不变, 说明 B 和 Al 有部分固溶于 Cu 中, 同时有部分 Cu 固溶于 Al 中; 经过 12 h 机械合金化后, Cu 的衍射峰继续宽化, B, Al, TiO_2 的衍射峰基本消失, 有 Al_2O_3 的衍射峰存在, 说明在 6~12 h 的机械合金化中 B 已全部固溶于 Cu 中, 还发生了 $4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应, 且生成的 Ti 也固溶于 Cu 中。继续机械合金化至 18 h, 有 TiCu_3 的衍射峰出现, 机械合金化至 24 h, 只有 Cu, Al_2O_3 , TiCu_3 的衍射峰。

图 2 所示是 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ 粉末经过不同时间机械合金化后的 X 射线衍射谱。从图 2 可知, 在 12 h 内的机械合金化过程中, Cu 的衍射峰稍向左偏移且衍射峰有一定的宽化, B_2O_3 的衍射峰基本不

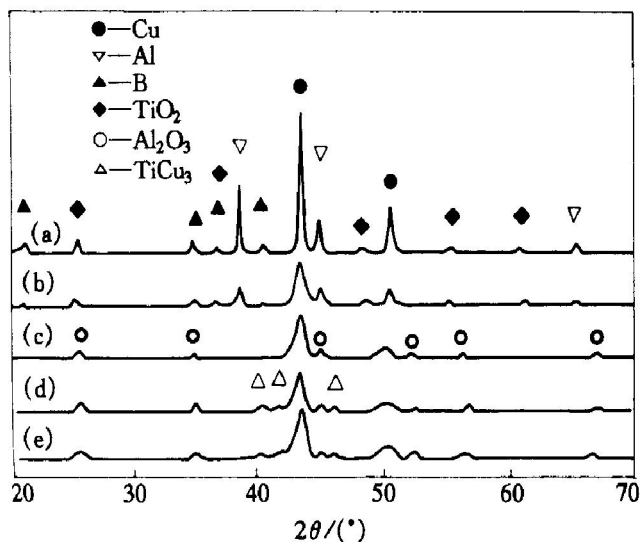


图 1 机械合金化过程中 Cu-Al-B-TiO_2 粉末的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Cu-Al-B-TiO_2

powders for different mechanical alloying time

(a) —0; (b) —6 h; (c) —12 h, (d) —18 h; (e) —24 h

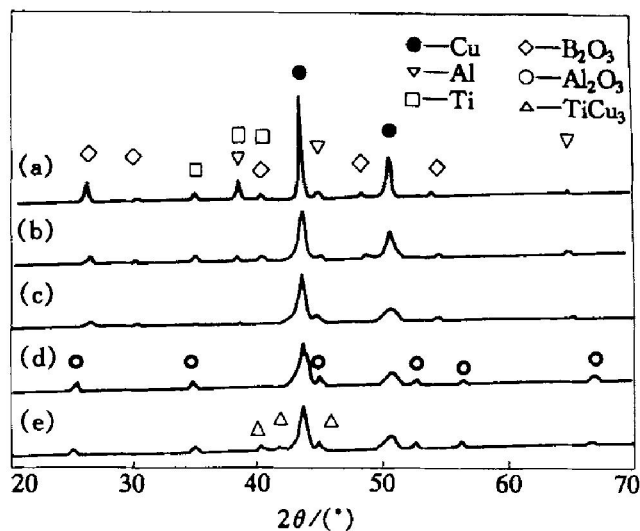


图 2 机械合金化过程中 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ 粉末的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}$

powders for different mechanical alloying time

(a) —0; (b) —6 h; (c) —12 h, (d) —18 h; (e) —24 h

变, 而 Ti 和 Al 的衍射峰有所下降; 当机械合金化进行到 18 h 时, Ti, Al 和 B_2O_3 的衍射峰基本消失, 有 Al_2O_3 的衍射峰产生, 说明此时 Ti 已全部固溶于 Cu 中, 并且在 12~18 h 的机械合金化中发生了 $2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 反应, 且生成的 B 也固溶于 Cu 中, 机械合金化至 24 h, 除了 Cu 和 Al_2O_3 的衍射峰外, 还出现了 TiCu_3 的衍射峰。

图 3 所示是 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末在机械合金化过程中的 X 射线衍射谱。从图 3 可知, 经过 6 h 的机械合金化后, Cu 的衍射峰有所宽化, Al 的衍射峰有所下降, TiO_2 和 B_2O_3 的衍射峰基本不变。机械合金化至 12 h 时, Al, TiO_2 , B_2O_3 的衍射峰基本消失, 只有 Al_2O_3 和 Cu 峰存在, 且 Cu 的衍射峰宽化, 说明在 6~12 h 的机械合金化中发生了 B_2O_3 和 TiO_2 与 Al 的反应, 生成了 Al_2O_3 , B, Ti, 且生成的 B, Ti 固溶于 Cu 中, 在随后的机械合金化作用下 Cu 的衍射峰继续宽化且向低角度移动, 并且生成了少量的 TiCu_3 。

采用 Voigt 函数分析法^[6]分析了 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末在机械合金化过程中 $\alpha\text{-Cu}$ 的 X 射线衍射峰, 可以确立在机械合金化过程中 $\alpha\text{-Cu}$ 的晶粒尺寸, 其结果如图 4 所示。由图 4 可见, 随着机械合金化时间的延长, $\alpha\text{-Cu}$ 的晶粒不断减小, 在机械合金化 24 h 后, 晶粒直径为 28.2 nm。 Cu-Al-B-TiO_2 粉末和 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ 粉末中 $\alpha\text{-Cu}$ 的晶粒尺寸随机机械合金化时间变化规律与 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末中 $\alpha\text{-Cu}$ 的晶粒尺寸的变化规律基本相同。

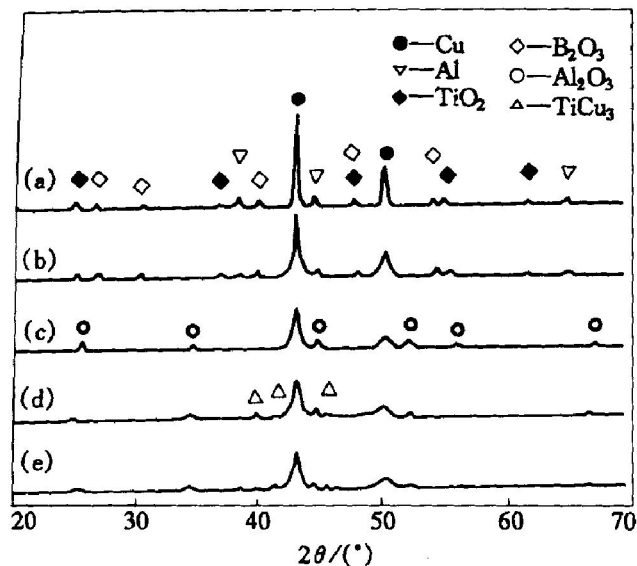


图 3 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末机械合金化过程中的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ powders for different mechanical alloying time (a) —0; (b) —6 h; (c) —12 h; (d) —18 h; (e) —24 h

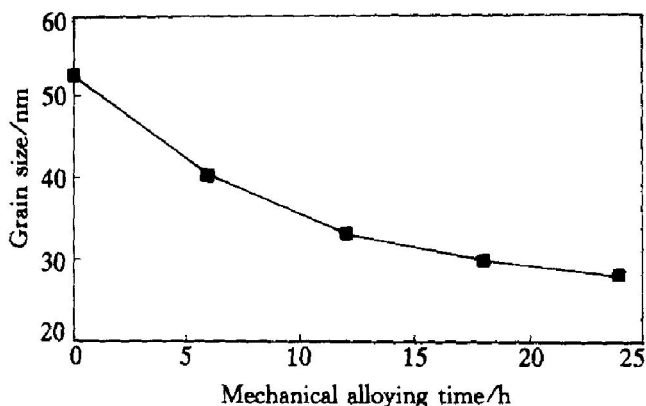


图 4 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末中

Cu 的晶粒尺寸随机械合金化时间的变化

Fig. 4 Cu grain size of $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ powder mixture vs mechanical alloying time

2.2 机械合金化过程中粉末的电镜观察

图 5 所示是 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末在机械合金化过程中颗粒的形貌变化情况。在机械合金化刚开始时, 在机械合金化作用下原始粉末产生塑性变形和冷焊使得颗粒呈复合颗粒, 颗粒的直径有所增大(图 5(a))。随着机械合金化的进行, 复合颗粒在机械合金化作用下经过反复的变形、冷焊和断裂, 颗粒呈减小的趋势(图 5(b), (c), (d)), 最后颗粒的尺寸大约为 10 个微米级。图 6 所示是 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末在机械合金化 6 h 和 24 h 时单颗粒的形貌。从图 6 可以看出, 在机械合金化过程中 Cu 粉与 Al 粉以及 B_2O_3 和 TiO_2 粉经过反复的变形、焊

合, 形成了一个复合颗粒, 复合颗粒的内部形成了细小的层状结构。Lu^[7] 和 Maurich^[8] 的研究发现, 由多个相机械合金化组成的复合颗粒的层状结构基本上是各个相交替排列分布, 结合图 6 可以认为 Cu 粉与 Al 粉以及 B_2O_3 和 TiO_2 粉在一个复合颗粒中呈交替排列分布。当 Cu 和 Al 在机械合金化作用下相互固溶后, $\text{Cu}(\text{Al})$ 粉与 $\text{Al}(\text{Cu})$ 粉以及 B_2O_3 和 TiO_2 粉在一个复合颗粒中呈交替排列分布($\text{Cu}(\text{Al})$ 表示 Al 固溶于 Cu 中, 下同)。刚开始机械合金化时, 复合颗粒横截面交替排列的层片状之间的平均距离较大, 随着机械合金化时间的延长, 复合颗粒中的层片状间距逐渐减小, 机械合金化至 24 h 后复合颗粒截面上的层状结构已无法分辨, 可知具有更细的层状结构; 观察高倍照片下的粒子形貌还可以发现, 此时的颗粒实际上是由一些直径更小的次级粒子团聚而成的。 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ 粉末和 Cu-Al-B-TiO_2 粉末在机械合金化过程中颗粒的形貌变化与 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末在机械合金化过程中颗粒的形貌变化相似。

2.3 差热分析

图 7 所示是 Cu, Al, TiO_2 和 B_2O_3 粉末的差热分析曲线, 图 8 所示是 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 粉末在机械合金化过程中的差热分析曲线。对比图 7 和图 8 可知, 未机械合金化之前, 只有 Al 粉、 B_2O_3 粉在差热分析中的变化特征曲线, Al 粉熔化后在 850 °C 左右有一个放热反应, 此放热反应为 $4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ti}$ 反应和 $2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}$ 反应的综合表现^[9, 10]。机械合金化 6 h 后, 同未机械合金化前的差热分析曲线基本一样, 但放热反应移至 700~790 °C, 此放热反应也为上述两个反应的表现; 机械合金化至 12 h, 差热分析曲线上已经没有了 Al, TiO_2 和 B_2O_3 的变化特征, 说明在此前的机械合金化中已经发生了 TiO_2 , B_2O_3 与 Al 的放热反应, 这和 X 射线检测结果相同, 在 210~480 °C 范围内的放热反应是生成 TiCu_3 的反应^[9]。继续机械合金化至 24 h 后, 出现了两个放热反应, 低温放热反应是生成 TiCu_3 的反应, 高温放热反应是固溶在 $\alpha\text{-Cu}$ 中的 Ti 与 B 原位生成 TiB_2 的反应^[9]。

3 分析与讨论

3.1 $\text{Cu-Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 粉末在机械合金化过程中的自维持反应

表 2 所列是近年来报道的有关机械合金化过程

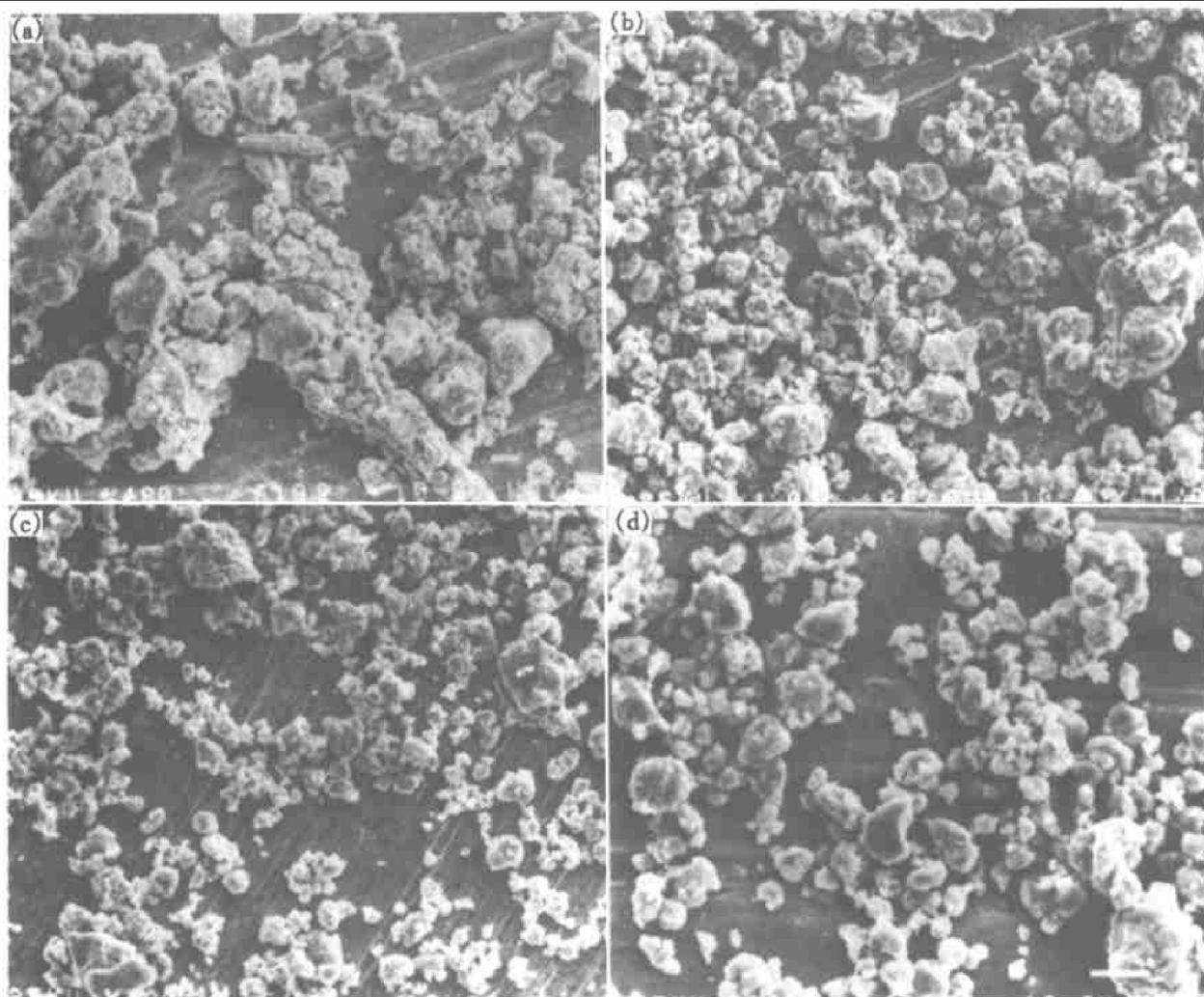


图 5 Cu-Al-B₂O₃-TiO₂ 粉末在机械合金化过程中颗粒的形貌

Fig.5 SEM micrographs of Cu-Al-B₂O₃-TiO₂ powders for different mechanical alloying time
(a)—6 h, (b)—12 h, (c)—18 h; (d)—24 h

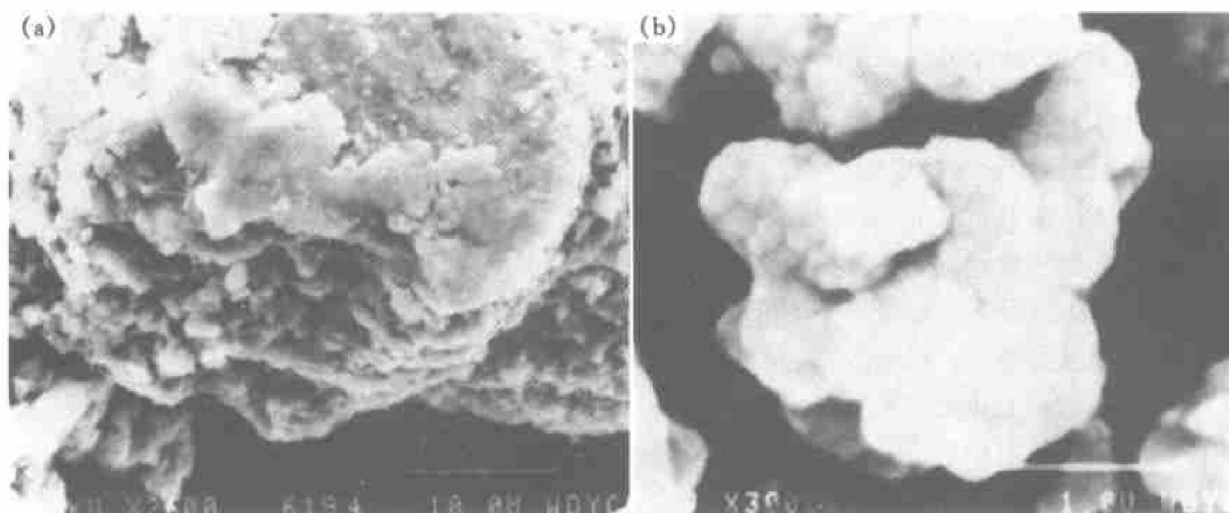


图 6 Cu-Al-B₂O₃-TiO₂ 粉末在机械合金化过程中单颗粒的形貌

Fig.6 SEM micrographs of single particle of Cu-Al-B₂O₃-TiO₂ powders for
mechanical alloying time of 6 h (a) and 24 h (b)

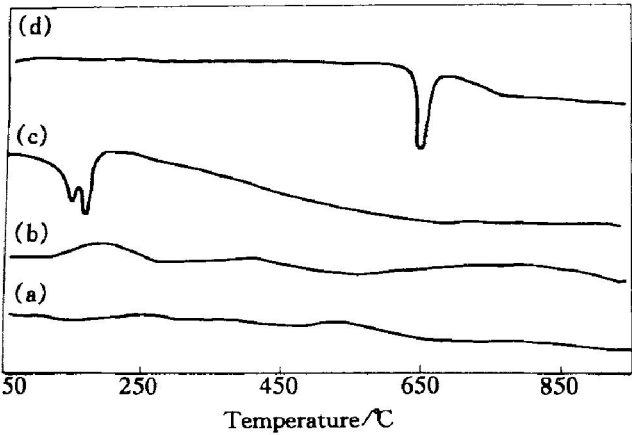


图 7 原材料的差热分析曲线

Fig.7 DSC curves of Cu (a), TiO₂(b), B₂O₃(c) and Al (d) powders

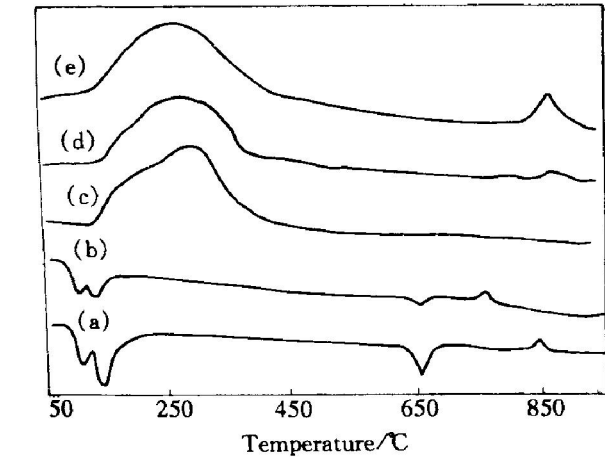


图 8 Cu-Al-B₂O₃-TiO₂ 粉末机械合金化过程中的差热分析曲线

Fig. 8 DSC curves of Cu-Al-B₂O₃-TiO₂ powders for different mechanical alloying times (a) —0; (b) —6 h; (c) —12 h; (d) —18 h; (e) —24 h

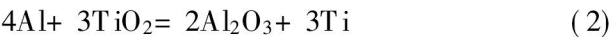
中的合成反应。可见机械合金化过程中存在两种反应模式，即形核—逐渐长大模式与自维持模式，化合物以哪一种模式合成，主要取决于体系本身。只有生成热大于反应发生所需的激活能的体系，才能在机械合金化过程中发生自维持反应。

在一般的自维持合成反应中，反应的控制因素是理论绝热合成温度，它是理论极限值，体现了反应过程放热的多少，它的高低是决定反应能否维持下去的关键。Eckert^[14]研究指出，如果理论绝热合成温度 $T_{ad}>1800\text{ K}$ ，那么自维持合成反应将自我进行，反之则不行。

对于本研究的体系中，反应式(1)实质上是由下列 3 个反应组成的：

表 2 机械合金化过程中的合成反应^[11~13]

Table 2 Synthesis reactions during mechanical alloying			
Reaction	$\Delta H_f / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	T_{ad} / K	Type of reaction
$\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$	- 58.73	1 911	Self sustaining
$\text{Mo} + 2\text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2$	- 43.76	1 900	Self sustaining
$\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$	- 93.21	3 190	Self sustaining
$\text{Nb} + \text{C} \rightarrow \text{NbC}$	- 69.05	2 800	Self sustaining
$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$	- 92.17	3 210	Self sustaining
$4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3$	- 30.83	1 200	No self sustaining
$\text{W} + \text{C} \rightarrow \text{WC}$	- 18.85	1 000	No self sustaining
$\text{W} + 2\text{Si} \rightarrow \text{WSi}_2$	-	1 500	No self sustaining
$\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$	- 33.50	1 800	No self sustaining
$3\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$	6.72	-	No self sustaining



通过计算可知上述 3 个反应的绝热合成温度分别为 1 805.5、2 303、3 190 K，所以上述 3 个反应都满足自维持反应发生的条件。

试验结果表明，Cu-Al-B₂O₃-TiO₂ 粉末在机械合金化初始大约 6 h 这一阶段没有发现有 Al₂O₃，只是在粉末形貌上有一定的变化，而在约 6~12 h 的机械合金化中发生了生成 Al₂O₃ 的反应，Al₂O₃ 在较短的时间内形成表现出自维持反应的典型特征。但反应(4)没有进行，这有待进一步分析。

3.2 机械合金化自维持反应的热力学与动力学分析

3.2.1 热力学分析

在 Cu-Al-B₂O₃(B)-TiO₂(Ti) 粉末的机械合金化过程中，粉末间产生的氧化还原反应主要有式(2)和式(3)。由于金属氧化物的标准生成自由能分别为^[15, 16]：

$$\Delta G^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -1\,175\,454 + 209.2T$$
$$\Delta G^\ominus(\text{TiO}_2) / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -941\,000 + 179.8T$$
$$\Delta G^\ominus(\text{B}_2\text{O}_3) / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -838\,892 + 167.7T$$
$$\Delta G^\ominus(\text{Cu}_2\text{O}) / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -334\,720 + 144.77T$$

从自由能的表达式可以看出，Al₂O₃ 的标准生成自由能最低，TiO₂ 的标准生成自由能次低，B₂O₃ 的标准生成自由能次高，Cu₂O 的标准生成自由能最高。因而在有氩气保护的情况下，B₂O₃、TiO₂ 不可能被 Cu 还原，只有 B₂O₃、TiO₂ 能被 Al 还原，Al

被氧化成为 Al_2O_3 。

3.2.2 动力学分析

实验结果表明,在机械合金化初期,Cu, Al, TiO_2 及 B_2O_3 在磨球与磨球,磨球与罐壁之间被砸成片状,片与片之间叠合形成层片状复合颗粒(图 6(a)),而且颗粒的直径逐渐增大,这一阶段主要是冷焊占主导地位。随着机械合金化过程的进行,复合粉在机械合金化作用下经过变形、冷焊而变薄,导致层片的间距减小,而且由于加工硬化和微应变的增加,使粉末断裂细化,这一阶段,断裂起主导作用。断裂后的颗粒不断重复冷焊和再断裂的过程,使复合粉的层片间距继续变薄,颗粒不断变小,Cu 粉、Al 粉、 TiO_2 粉、 B_2O_3 粉之间的混合越来越均匀,粉末中积累了大量的位错和晶界能^[17],为原子的扩散创造了有利条件,此时复合颗粒内部已形成许许多多的多层膜扩散偶。当机械合金化 6 h 后,Cu 和 Al 峰减弱并且有所宽化,说明发生了 Al 固溶于 Cu 或 Cu 固溶于 Al 中,此时的复合颗粒中在 Cu(Al) 层与 Cu(Al) 层或 Al(Cu) 层之间有 TiO_2 或 B_2O_3 层。由于复合颗粒中的位错密度很高,储存的能量较高,原子的扩散较容易^[17],在 Cu(Al) 层或 Al(Cu) 层中 Al 向靠近 TiO_2 层或 B_2O_3 层的交界处扩散,在 TiO_2 或 B_2O_3 层中氧原子向靠近 Cu(Al) 层或 Al(Cu) 层的交界处扩散,扩散的结果是在交界面附近 Cu(Al) 层或 Al(Cu) 层中有富 Al 层存在,在交界面附近的 TiO_2 或 B_2O_3 层中有富 O 层存在。交界面附近的富 Al 层和富 O 层在机械合金化的撞击下,点燃了局部生成 Al_2O_3 的自维持反应并生成了一层 Al_2O_3 ,生成的 Al_2O_3 层在机械碰撞作用下自动裂开并分散于铜粉中。Cu(Al) 或 Al(Cu) 再次与未反应的 TiO_2 或 B_2O_3 形成层片状,反应过程重新进行,直到反应完毕,致使 TiO_2 或 B_2O_3 还原成单质 Ti 和 B。单质的 Ti 和 B 随着机械合金化的进行固溶于 Cu 中并生成了少量的 TiCu_3 ,这样就形成了 Cu(Ti, B) 和 Al_2O_3 及少量的 TiCu_3 粉末。对 Cu(Ti, B) 及 Al_2O_3 粉末和少量的 TiCu_3 粉末进行加压烧结就可以获得 $(\text{TiB}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 颗粒增强铜基复合材料^[9]。

机械合金化中的自维持反应的点燃与普通的自蔓延反应的点燃有很大的差别。Ma 等人^[18]提出反应组元的颗粒尺寸是控制反应的关键因素,因为颗粒尺寸越小,它们的接触越紧密,反应过程中的速度也大大加快。一旦颗粒的尺寸细化到某一尺寸(我们称这一尺寸为机械合金化中自维持反应的临

界尺寸),反应就会进行。类似地,在普通的自蔓延高温合成反应中发现,反应的推动力与颗粒之间的有效接触面积有关,颗粒直径减小,接触面积增大,燃烧温度越高,燃烧波蔓延速度越快;反之,颗粒尺寸增大到一定的程度,会使燃烧方式由稳定的燃烧方式变成非稳定的螺旋燃烧方式。Schaffer 等人^[19]通过研究 CuO 与 Al 在机械合金化中自维持反应后指出,由于晶粒细化增加了反应的界面面积,晶粒细化是导致反应的点燃温度下降的原因。在我们的实验中,随机合金化的进行, $\alpha\text{-Cu}$ 的晶粒和粉末的颗粒都有不同程度的细化(图 4 和 5),并且 Cu-Al-B-TiO_2 和 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ 及 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系列粉末都在不同时间内发生了 Al 还原 TiO_2 和 B_2O_3 的铝热反应,且大大低于同类反应的理论绝热温度,从而证实了自维持反应点燃温度的降低是细颗粒和细化晶粒起了一定作用。

为什么在所研究的混合粉末体系中的自维持反应需要一个孕育期阶段?为什么 Cu-Al-B-TiO_2 系统中的自维持反应的孕育期比 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ 系统中的自维持反应的孕育期要短?为什么 $\text{Cu-Al-TiO}_2(\text{Ti})\text{-B}_2\text{O}_3(\text{B})$ 在自维持反应后没有发生 TiB_2 的反应?这些都可以从能量的角度来解释。

以 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 为例,由于初始的、未机械合金化的 $\text{Cu-Al-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系统中要发生生成 Al_2O_3 的自维持反应的激活能很高,其值为 E_1 (图 9 所示),机械合金化中碰撞的能量无法越过这一势垒,反应不能进行。经过一段时间机械合金化后,发生了前面所分析的变化,在 Cu(Al) 层或 Al(Cu) 层与 TiO_2 层或 B_2O_3 层中发生了 Al 和 O 向交界处扩散(在图 9 中以 Cu(Al)/ $\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 表示),此时形成 Al_2O_3 的激活能只有 $E_2(E_2 < E_1)$ (如图 9(b) 所示)。由于 E_2 较低,在机械合金化的撞击下能较容易地越过 E_2 这一势垒,自维持反应就发生了,所以在所研究的混合粉末体系中的自维持反应需要孕育期。孕育期的作用是为自维持反应生成 Al_2O_3 创造条件。 Al_2O_3 的自维持反应是由机械合金化过程中的局部温升激发的,而且随着机械合金化时间的延长,体积储存的能量增加,体系中原子、分子的能量增加,反应激活能 E_2 下降,因而导致了发生自维持反应的点燃温度下降,所以在差热分析曲线中铝热反应对应的温度随机合金化时间的延长而下降(图 7(a), (b))。这一过程可以示意地表示在图 10 中,其中曲线 1 代表自维持反应的点燃温度,随球磨时间的延长,有下降的趋势;曲线 2 代表机械合金化时的局部温度,此温度随机合金化

的进行, 有上升的趋势^[7]。当两条曲线产生交汇时, 即反应式(2)或(3)被点燃。由于机械合金化过程中磨球与磨球之间的碰撞点很多, 到达自维持反应的点燃温度的位置也很多, 所以产生自维持反应的位置也很多。

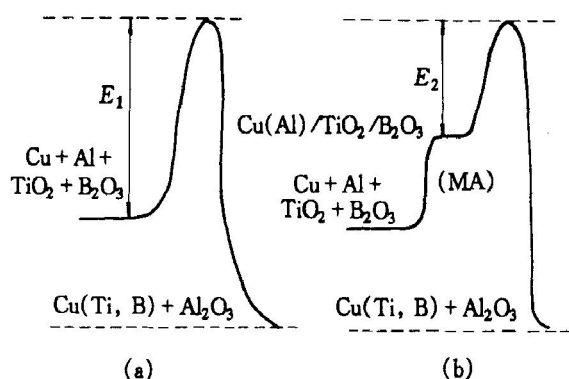


图 9 自维持反应生成 Al₂O₃ 的势能示意图

Fig. 9 Schematic of potential energy diagram for synthesis of Al₂O₃ by self-sustaining reactions

(a)—Before mechanical alloying;
(b)—After mechanical alloying

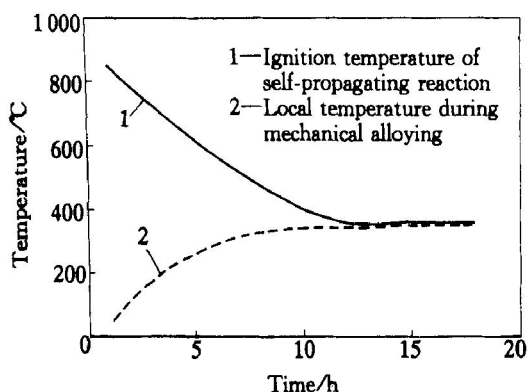


图 10 机械合金化中自维持反应点燃温度变化示意图

Fig. 10 Schematic of ignition temperature for self-sustaining reaction during mechanical alloying

文献[10]介绍 $2\text{Al} + 3/2\text{TiO}_2 = 3/2\text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的反应激活能为 56.94 kJ/mol, $2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的反应激活能约为 98.8 kJ/mol。即 Cu-Al-B-TiO₂ 系统中发生自维持反应要越过的势垒比 Cu-Al-B₂O₃-Ti 系统中发生自维持反应要越过的势垒要低, 因而 Cu-Al-B-TiO₂ 系统中的自维持反应的孕育期比 Cu-Al-B₂O₃-Ti 系统中的自维持反应的孕育期要短, 所以 Cu-Al-B-TiO₂ 体系在 6~12 h 的机械合金化内就生成了 Al₂O₃, 而 Cu-Al-B₂O₃-Ti 体系在机械合金化 12~18 h 内才能产生 Al₂O₃。而在 Cu-Al-TiO₂-B₂O₃ 体系中, 机械合金化 6~12 h 后发生

Al₂O₃ 自维持反应。可见, 在 Cu-Al-TiO₂-B₂O₃ 体系中, 是由于 $4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 的自维持反应诱发了 $2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的自维持反应, 但未能诱发生成 TiB₂ 的反应, 其主要原因可能是生成 TiB₂ 需要的激活能量太高 (539 kJ/mol)^[20], 机械碰撞的能量和自维持反应产生的能量无法超过生成 TiB₂ 所需要的激活能量。

4 结论

1) Cu-Al-B₂O₃-TiO₂ 体系的粉末通过机械合金化可以形成 Cu(Ti, B) 及 Al₂O₃ 粉末和少量的 TiCu₃ 粉末。Al₂O₃ 是通过机械合金化过程中局部的自维持反应形成的, 在机械合金化过程中 Al₂O₃ 的自维持反应有 6~12 h 的孕育期。

2) 在所研究的体系中, 先产生 $4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 自维持反应, 此反应诱发了随后的 $2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 = 2\text{B} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 自维持反应。

3) 机械合金化过程中的自维持反应与普通的自蔓延反应有相似的一面, 其不同点主要是其点燃温度低, 点燃位置多。

[REFERENCES]

- [1] Biselli C, Morris D G, Randall N. Mechanical alloying of high-strength copper alloys containing TiB₂ and Al₂O₃ dispersoid particles [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 30(10): 1327-1332.
- [2] Yuasa E, Morooka T, Laag R, et al. Microstructural change of Cu-Ti-B powders during mechanical alloying [J]. Powder Metallurgy, 1992, 35(2): 120-124.
- [3] Ma Z Y, Tjong S C. High temperature creep behavior of in-situ TiB₂ particulate reinforced copper-based composite [J]. Materials Science and Engineering, 2000, A284(1-2): 70-76.
- [4] Patankar S N, Xiao S Q, Lewandowski J J, et al. The mechanism of mechanical alloying of MoSi₂ [J]. Journal of Material Research, 1993, 8(6): 1311-1316.
- [5] Schaffer G B, McCormick. Displacement reaction during mechanical alloying [J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21(10): 2789-2794.
- [6] Dekeijser T H, Langford J I, Mittemeijer E J, et al. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening [J]. J Appl Cryst, 1982, 15: 308-314.
- [7] Lü L, Lai M O. Mechanical Alloying [M]. London: Kluwer Academic Publishers, 1998.

- [8] Maurich D R, Courtney T H. The physics of mechanical alloying: a first report [J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21(2): 289–303.
- [9] 董仕节. 点焊电极用 TiB_2 增强铜基复合材料的研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 1999.
DONG Shi-jie. Studies on TiB_2 Reinforced Copper Matrix Composite Used as Spot Welding Electrode [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 1999.
- [10] 胡文彬. $\text{Al/TiO}_2(+\text{C})$ 自蔓延高温合成反应的研究 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1994.
HU Wen-bin. Study on Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction of $\text{Al/TiO}_2(+\text{C})$ [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1994.
- [11] Brandes E A. Metals Reference Book, 6th edition [M]. London: Butterworth & Co. (Publishers) Ltd, 1983.
- [12] Vecchio K S, Lassalvia J C. Microstructural characterization of self-propagating high-temperature synthesis/dynamically compacted and hot-pressed titanium carbides [J]. Metallurgical Transaction A, 1992, 23(1): 87–97.
- [13] Muniv Z A, Anselmi-lamhurini U. Self-propagating exothermic reaction: the synthesis of high-temperature materials by combustion [J]. Materials Science Reports, 1989, 3(7/8): 279–365.
- [14] Eckert J, Schulz L, Hellerstern E. Glass-forming range in mechanically alloyed Ni-Zr and the influence of the milling intensity [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 64(6): 3224–3228.
- [15] 商宝禄, 季 玮. 冶金过程原理 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1986.
SHANG Bao-lu, JI Wei. Theory of Metallurgical Process [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1986.
- [16] 廖为鑫, 解子章. 粉末冶金过程热力学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
LIAO Wei-xin, XIE Zi-zhang. Thermodynamics of Powder Metallurgical Process [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984.
- [17] Chulz R, Trudeau M, Huat J Y. Interdiffusion during the formation of amorphous alloys by mechanical alloying [J]. Physical Review Letters, 1989, 62(24): 2849–3228.
- [18] Ma E, Pagan J, Cranford G. Evidence for self-sustained MoSi_2 formation during room-temperature high-energy ball milling of elemental powders [J]. Journal of Materials Research, 1993, 8(8): 1836–1844.
- [19] Schaffer G B, McCormick P G. Anomalous combustion effects during mechanical alloying [J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22(12): 3019–3024.
- [20] Holt J B, Kingman D D, Bianchini G M. Kinetics of the combustion synthesis of TiB_2 [J]. Materials Science and Engineering, 1985, 71: 321–327.

Mechanical alloying of $\text{Cu-Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ mixed powders

DONG Shi-jie¹, SHI Yao-wu², LEI Yong-ping², Zhou Norman³

(1. Department of Materials Engineering, Hubei Automobile Industrial Institute,

Shiyan 442002, China;

2. Department of Materials Engineering, Beijing Polytechnic University,

Beijing 100022, China;

3. Department of Mechanical Engineering, University of Waterloo, Waterloo,

Ontario N2L 3G1, Canada)

[Abstract] The structural transformation of $\text{Cu-Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ mixed powders during mechanical alloying process was investigated by XRD, SEM and differential thermal analysis (DTA). The results show that Al_2O_3 , Cu(B, Ti) powders and a little of TiCu_3 can be formed from $\text{Cu-Al-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ mixed powders through ball milling process. The Al_2O_3 is formed by a local self-sustained reaction during mechanical alloying, and a premilling period of 6~12 h exists. In the system studied, the self-sustained reaction $4\text{Al}+3\text{TiO}_2=3\text{Ti}+2\text{Al}_2\text{O}_3$ occurs at first, which induces the following self-sustained reaction $2\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3=2\text{B}+\text{Al}_2\text{O}_3$. The self-sustained reaction in mechanical alloying is similar with the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in some respects, the main difference of them is that the ignition temperature is low and the ignition sites are many.

[Key words] mechanical alloying; copper alloy; self-sustaining reaction; composite

(编辑 袁赛前)