

Al-TiO₂-B₂O₃ 反应体系的机械力化学与热化学行为

马 壮, 林 鹏, 董世知, 李智超

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘 要: 通过机械球磨系统地研究 Al-TiO₂-B₂O₃ 反应体系粉体的机械力化学与热化学行为。结果表明: Al-TiO₂-B₂O₃ 复合粉体球磨 20 h 后, 中位径可达到 4.35 μm, 形状近乎球形, 并生成少量 Al₂O₃、TiB₂ 等新相; 机械力化学作用使其在 400 ℃ 左右就可发生缓慢的固相反应, 在 670 ℃ 时反应最为剧烈; 在 700 ℃ 热处理时, 产物大部分为 Al₂O₃ 和 TiB₂; 在 1 000 ℃ 热处理时, 产物全部为 Al₂O₃ 和 TiB₂。

关键词: Al-TiO₂-B₂O₃ 反应体系; 机械力化学; 热化学; 粉体

中图分类号: TG156

文献标志码: A

Mechanochemical and thermo-chemical behaviors of Al-TiO₂-B₂O₃ reaction system

MA Zhuang, LIN Peng, DONG Shi-zhi, LI Zhi-chao

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 12300, China)

Abstract: The mechanochemical and thermo-chemical behaviors of Al-TiO₂-B₂O₃ reaction system powders were systemically studied by ball milling. The results show that the Al-TiO₂-B₂O₃ composite powders, objected to 20 h ball milling, whose median-particle-size can reach 4.35 μm, are spherical in shape and generate a few of new phases such as Al₂O₃ and TiB₂. The mechanochemical force can make the reaction happen slowly at about 400 ℃, while fiercely react at 670 ℃. When heat treating at 700 ℃, the products are mostly Al₂O₃ and TiB₂; while heat treating at 1 000 ℃, the products are completely Al₂O₃ and TiB₂.

Key words: Al-TiO₂-B₂O₃ reaction system; mechanochemical; thermo-chemical; powders

Al₂O₃-TiB₂ 复相陶瓷是由 Al₂O₃ 基体及分布在其中的 TiB₂ 颗粒两相组成的多晶体。TiB₂ 作为新型的添加物, 具有熔点高(2 790 ℃)、硬度大(3 250 HV)、导热性、导电性、耐蚀性和抗氧化性好等优点, 同时与基体 Al₂O₃ 有良好的化学相容性和物理匹配性。在 Al₂O₃ 陶瓷中加入 TiB₂ 后可抑制 Al₂O₃ 晶粒的生长, 从而使复合陶瓷具有高硬度和高强度, 而且分散的 TiB₂ 粒子可以阻碍裂纹的扩展, 对断裂韧性的提高有一定作用。因此, TiB₂ 弥散强化 Al₂O₃ 陶瓷被认为是一种有广阔应用前景的复相陶瓷^[1-7]。目前, Al₂O₃-TiB₂ 复相陶瓷的制备方法一般有两种: 一种是 Al₂O₃ 和 TiB₂ 混合以后进

行热压烧结制得; 另一种由 Al-TiO₂-B 或 Al-TiO₂-B₂O₃ 反应体系原位反应合成^[8]。热压烧结是相对成熟的工艺, 但烧结温度高, 耗时耗能, 并非理想的方法, 而原位反应合成法; 利用反应产生的热量, 降低烧结温度, 可以获得颗粒细小、分布均匀的第二相, 并且第二相是在基体中反应生长的, 两相界面将更加清洁, 有利于复合材料力学性能的提高。在研究过程中, 本文作者发现粉体烧结前的机械球磨对粉体的反应模式有着重要影响, 故本实验系统地研究 Al-TiO₂-B₂O₃ 体系粉体的机械力化学与热化学行为以及机械力化学作用对其反应模式的影响, 以期 Al₂O₃-TiB₂ 复相陶瓷

基金项目: 辽宁省教育厅创新团队项目(2007T069)

收稿日期: 2009-06-26; 修订日期: 2009-11-06

通信作者: 马 壮, 教授, 博士; 电话: 0418-3351727; E-mail: mazh123@263.net

制瓷制备工艺的制定提供理论依据。

1 实验

试验原材料为 Al 粉(分析纯, 粒度 75 μm), TiO₂ 粉末(分析纯, 粒度 50 μm)和 B₂O₃ 粉末(分析纯, 粒度 100 μm), 将其按反应摩尔比 10:3:3 并加入 2%(质量分数)的硬脂酸作为过程控制剂进行称取混合。机械球磨使用 QM-1SP2 行星式球磨机, 每次投料 15 g, 球料比为 20:1, 转速为 300 r/min, 球磨时间分别为 1、5、10 和 20 h。球磨前先用机械泵抽真空, 真空度为 1~5 mPa。对球磨 20 h 后的粉末用 ZGL-60-16 型真空炉进行真空热处理, 真空度为 1~5 mPa, 热处理温度分别为 400、700 和 1 000 °C, 保温时间为 2 h, 升温速率为 5 °C/min。

为分析粉体在球磨过程中的机械力化学行为和热处理过程中的热化学行为, 用 2500PC 型 X 射线衍射仪对经球磨以及热处理后粉体的物相组成及晶粒度进行分析, 采用 CuK_α, 衍射角范围为 10°~80°, 扫描速度为 4(°)/min, 电压为 40 kV, 电流为 150 mA; 用 SSX-550 型扫描电镜对经不同球磨时间后粉体的形貌进行观察; 用 HYL-1076 激光粒度分布仪测试经不同

球磨时间后粉体的粒度分布; 用 CRY-2 型差热分析仪研究粉体在加热过程中的物理及化学变化, 升温速度为 5 °C/min。

2 结果与分析

2.1 形貌分析

图 1 所示为不同球磨时间的粉体的 SEM 像。由图 1 可见: 球磨 1 h 后的粉体呈团块状, 其上吸附有蠕虫状微小颗粒, 说明粉体发生严重团聚, 分布极不均匀; 球磨 5 h 后的粉体仍呈团块状, 其上有片状微小颗粒附着, 说明粉体中具有延展性的成分(Al 粉)在研磨过程中已发生塑性变形; 球磨 10 h 后的粉体主要呈层片状, 并明显细化, 原因是塑性成分(Al 粉)随着塑性变形的不断进行而发生加工硬化, 使得颗粒变脆, 继续研磨后发生断裂, 碎化成细小的层片状颗粒^[9-10]; 球磨 20 h 后的粉体颗粒由层片状演变为球状, 并得到进一步细化, 粒度分布已较为均匀, 而且此时粉体已不完全是简单的 Al 粉、B₂O₃ 和 TiO₂ 的机械混合物, 而是在球磨的机械力化学作用下产生了一定程度的合金化的产物(见下文的 XRD 分析)。

2.2 粒度分析

粉体细化是对粉体进行机械球磨的主要目的, 因

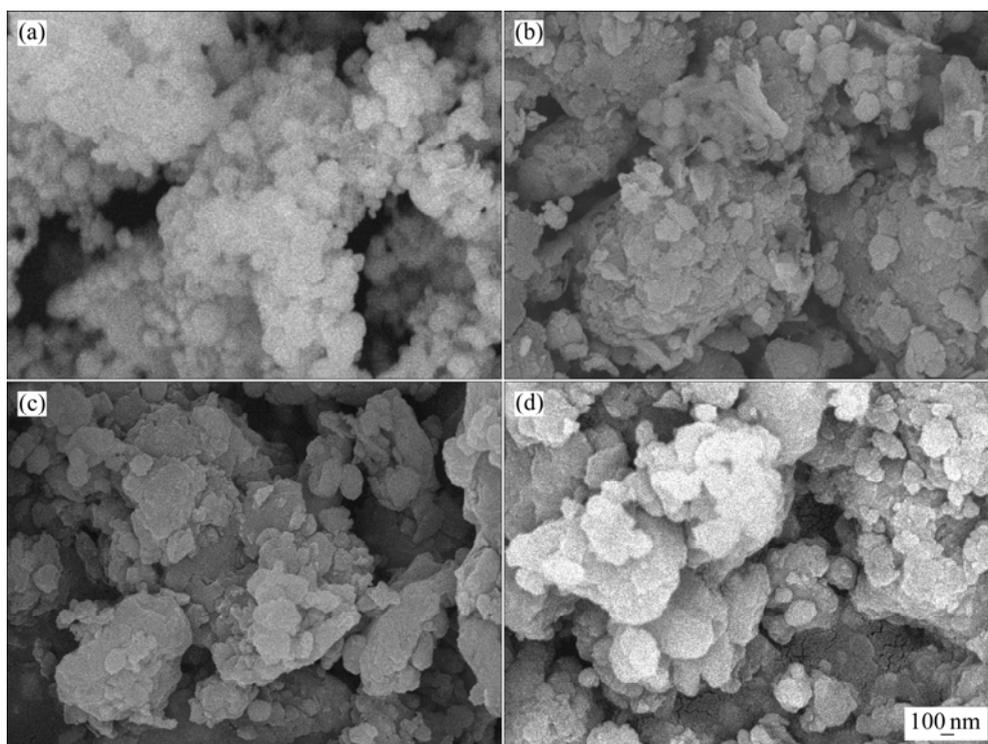


图 1 不同球磨时间的粉体的 SEM 像

Fig.1 SEM images of powders after ball milling for different times: (a) 1 h; (b) 5 h; (c) 10 h; (d) 20 h

为粉体越细化,其表面效应越明显,表面能越大,活性越强,从而降低粉体的反应及烧结温度。粒度是表征粉体细化程度的重要指标,图2所示为经不同时间球磨粉体的激光粒度分布。表1所列不同时间球磨粉体的中位径和比表面积。

由图2可以看出,粉体粒度开始呈正态分布,这

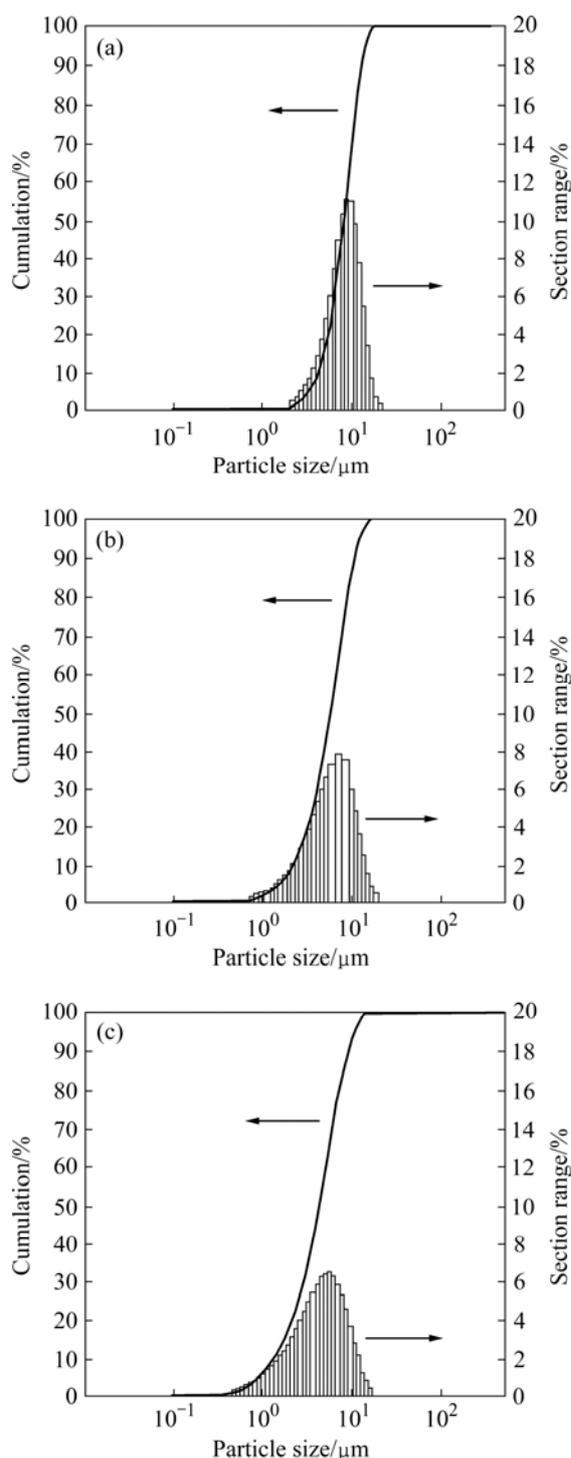


图2 不同球磨时间的粉体的粒度分布

Fig.2 Particle size distributions after ball milling for different times

是物理方法加工超细粉体的典型特征,但随着球磨时间的延长,正态分布曲线逐渐变得扁平,曲线走势趋缓,曲线下包含的面积向粒径较小的方向倾斜,说明随着时间的延长,粉体不断得到细化,但同时粒径的跨度也随之变大,说明随球磨时间的延长,粉体细化的效果逐渐减弱。球磨20h后的粉体中位径达到4.35 μm,部分粒径达到纳米级,说明经球磨20h后的粉体已成为微纳米复合的超细粉体。超细粉体具有很多优异性能,在陶瓷、复合材料及复合涂层制备中具有重要意义^[11-13]。

表1 粉体的中位径及比表面积

Table 1 Median-particle-size and specific surface area of powders after ball milling for different times

Ball milling time/h	Median-particle-size/μm	Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)
5	8.09	321.77
10	5.73	522.43
20	4.35	772.77

2.3 XRD 分析

图3所示为不同球磨时间的粉体的XRD谱,图4所示为球磨过程中粉体的晶粒度变化。

由图3可见,随着球磨时间的延长,粉体主相未发生大的变化,只是各相的强度不断减弱,衍射峰逐渐宽化,说明粉体在机械力作用下晶粒度不断减小,细小的晶粒度不仅有利于化学反应的进行,而且还会使所制备材料的强韧性得到提高。球磨10h后开始有微量的Al₂O₃、AlTi₃等新相产生,说明粉体在机械力化学作用下已发生了固相反应;此时B₂O₃的衍射峰完全消失,但并没有在体系中检测出有硼化物生成,推测为B₂O₃在机械力作用下碎化并发生晶格畸形,使其结晶度逐渐降低并最终达到非晶化。球磨20h后的粉体与球磨10h后的粉体相比,Al₂O₃的衍射峰有所增强,开始出现TiB₂的衍射峰,说明机械力化学作用使反应10Al+3TiO₂+3B₂O₃=5Al₂O₃+3TiB₂开始进行,但此时Al和TiO₂的衍射峰并未消失。因此,必须通过热处理来促进整个反应的发生,使Al和TiO₂以完全生成Al₂O₃和TiB₂^[14-15]。

2.4 差热分析

为研究球磨后粉体在加热过程中的物理化学变化,并为制定热处理工艺提供理论依据,对不同球磨时间的粉体进行差热分析,结果如图5所示。由图5可见,球磨1h后的粉体在120和170左右各有一

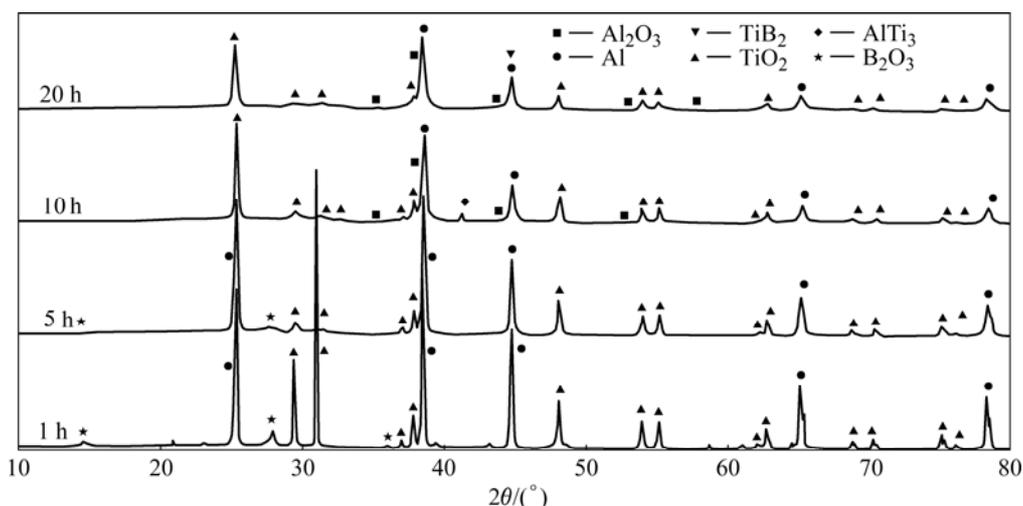


图 3 不同球磨时间的粉体的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of powders after ball milling for different times

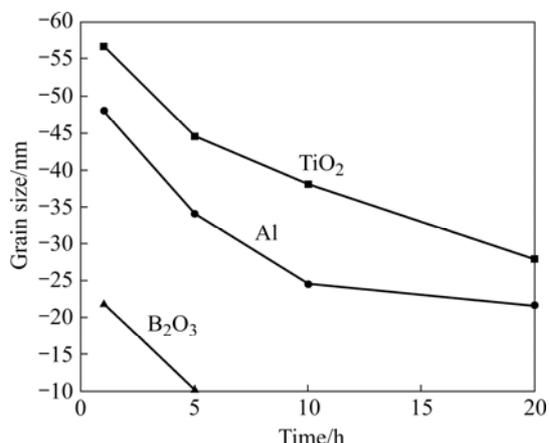


图 4 不同球磨时间的粉体的晶粒度变化

Fig.4 Grain size changes of powders after ball milling for different times

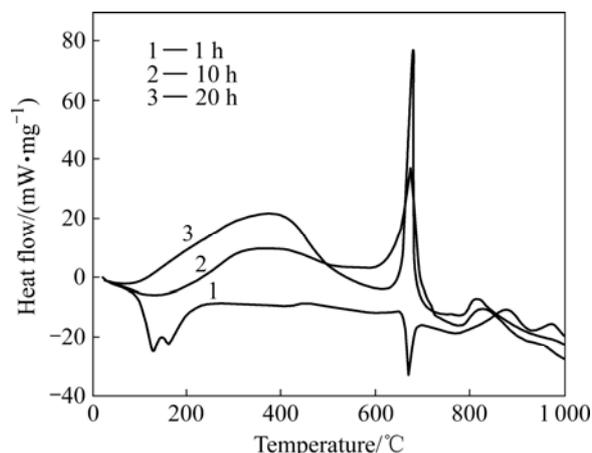


图 5 不同球磨时间的粉体的差热分析

Fig.5 DTA curves of powders after ball milling for different times

明显的吸热峰,经推断应为粉体中的 B₂O₃ 在该温度区间脱去自由水和结晶水所致,因为 B₂O₃ 在空气中具有很强的吸水性。而同温度下球磨 10 和 20 h 的粉体无此吸热峰,说明足够时间的机械球磨可使粉体脱去自由水和结晶水。在 400 °C 左右,球磨 10 和 20 h 后的粉体各有一平缓的放热峰,且球磨 20 h 后的粉体的放热峰比球磨 10 h 后的粉体的放热峰显著,而球磨 1 h 后的粉体并无此放热现象。由此可判断,足够时间的机械球磨使 Al-TiO₂-B₂O₃ 反应体系在 400 °C 就可发生反应。由于此温度均低于粉体各个组分的熔点,故属于固-固类型的固相反应,反应进行得比较缓慢,放热效应也不十分显著,但球磨时间越长,反应相对越剧烈。在 670 °C 左右,球磨 1 h 后的粉体出现一个明显的吸热峰,显然是混合粉体中的 Al 粉熔化所致。球磨 10 和 20 h 后的粉体均出现一尖锐的放热峰,说

明 Al-TiO₂-B₂O₃ 体系的反应伴随着 Al 粉的熔化剧烈发生,而且球磨时间越长,反应越剧烈,机械球磨使粉体活化的作用得到充分体现。而相应地,球磨 1 h 后的粉体在 880 °C 左右才出现放热峰,可见机械力化学作用能显著降低反应体系的反应温度。在 820 °C 左右,球磨 10 和 20 h 后的粉体又各自出现一小个的放热峰,而球磨 1 h 后的粉体在 970 °C 左右出现一个小的放热峰,可能是由于前面的反应不彻底,继续发生反应的结果。

2.5 热处理前、后粉体的 XRD 分析

根据差热分析的结果,对球磨 20 h 后的粉体在 400、700 和 1 000 °C 分别热处理 2 h,然后对热处理前、后的粉体进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出:未经热处理的粉体中主相仍为原料粉

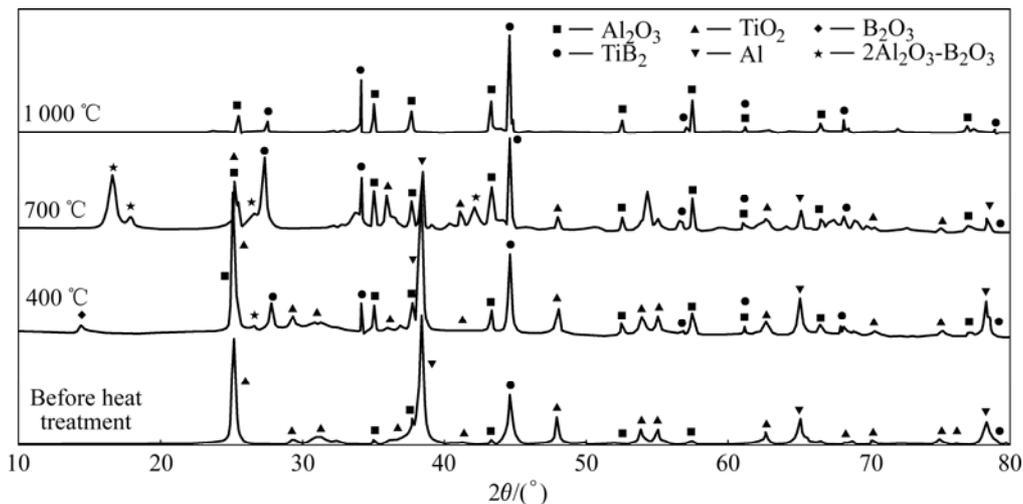


图6 热处理前、后粉体的XRD谱

Fig.6 XRD patterns of powders before and after heat treatment

末中的Al和TiO₂(B₂O₃已形成非晶),并且有少量机械力化学反应生成的Al₂O₃和TiB₂;经400℃热处理后,Al₂O₃和TiB₂衍射峰有所增强,Al和TiO₂衍射峰有所减弱,说明在此温度发生了缓慢的固相反应;经700℃热处理后,Al₂O₃和TiB₂衍射峰明显增强,可判断Al-TiO₂-B₂O₃体系的反应主要在此温度发生,但同时仍有少量的Al和TiO₂以及2Al₂O₃·B₂O₃等中间产物的存在,说明此时的反应仍不彻底;经1000℃热处理后,Al和TiO₂的衍射峰几乎全部消失,反应产物基本都是Al₂O₃和TiB₂,说明整个反应在此温度进行得较为彻底,这些结果均与上面的DTA分析相一致。

3 结论

1) Al-TiO₂-B₂O₃复合粉体随球磨时间的延长不断细化,球磨20h后,粉体中位径可达4.35 μm,部分粒径达纳米级,形成微纳米复合的超细粉体,晶粒形状近乎球形。足够时间的机械球磨可使Al-TiO₂-B₂O₃体系发生机械力化学反应,生成Al₂O₃和TiB₂等微量新相。

2) 机械力化学作用使Al-TiO₂-B₂O₃体系在400℃左右就可发生缓慢的固相反应,在670℃左右反应最为剧烈,在820℃左右仍有反应发生。

3) 球磨20h后的粉体经400℃热处理后,有少量Al₂O₃、TiB₂生成;经700℃热处理后,有大量Al₂O₃、TiB₂生成,但仍有少量Al和TiO₂以及2Al₂O₃·B₂O₃等中间产物存在;经1000℃热处理后,反应进行得较为彻底,产物全部为Al₂O₃和TiB₂。

REFERENCES

- [1] LI Y, LI N, RUAN G. Synthesis of Al₂O₃-TiB₂ ceramic composites[J]. Am Ceram Soc Bull Jan, 2005: 9201-9204.
- [2] 董仕节, 史耀武, 雷永平, ZHOU Y. (TiB₂+Al₂O₃)增强铜基复合材料的研究[J]. 材料工程, 2002(7): 6-11
DONG Shi-jie, SHI Yao-wu, LEI Yong-ping, ZHOU Y. Studies on (TiB₂+Al₂O₃) Reinforced Copper-based Composite[J]. Journal of Materials Engineering, 2002(7): 6-11.
- [3] SONG I H, KIM M J, KIM H D, KIM Y W. Processing of microcellular cordierite ceramics from a preceramic polymer[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(8): 1521-1525.
- [4] TJONG S C, LAU K C. Abrasive wear behavior of TiB₂ particle-reinforced copper matrix composites[J]. Mater Sci Eng A, 2000, 282(1/2): 183-186.
- [5] PABST G E. Porous ceramics prepared using poppy seed as a pore-forming agent[J]. Ceramics International, 2006, 19(5): 19-23.
- [6] TIAN C, ZHANG J S, CAO X M, LIU Q, HU W P. High strength silicon carbide foams and their deformation behavior[J]. Journal of Material Science and Technology, 2006, 22(2): 269-272.
- [7] 张文静, 李银俊, 崔洪芝. 燃烧合成法制备TiB₂-Al₂O₃复相陶瓷的组织结构及形成过程分析[J]. 材料科学与工艺, 2007, 15(02): 294-296.
ZHANG Wen-jing, LI Yin-jun, CUI Hong-zhi. Research on the fabrication of TiB₂-Al₂O₃ composites by self-propagating high temperature synthesis[J]. Materials Science and Technology, 2007, 15(2): 294-296.
- [8] 朱和国, 吴申庆, 王恒志. XD合成Al₂O₃/TiB₂/Al复合材料的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 382-385.

- ZHU He-guo, WU Shen-qing, WANG Hen-zhi. Thermodynamics analysis of Al₂O₃, TiB₂/Al composites fabricated by exothermic dispersion method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 382-385.
- [9] 寇生中. XD 反应合成 Al₂O₃-TiC_p/Al 复合材料的热力学及动力学过程的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2005.
- KOU Sheng-zhong. Study of the thermodynamics and kinetic process on XD reaction synthesis of Al₂O₃-TiC_p/Al composite [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2005.
- [10] XIAO Peng, LIANG Shu-hua, ZHAO Wei-bing, FAN Zhi-kang. Influence of Cr particle size on the microstructure and electrical properties of CuW60Cr15 composites[J]. Key Engineering Materials, 2007, 334/335: 173-176.
- [11] SUN Zheng-ming, YANG Song-lan, HASHIMOTO H. Effect of Al additions on the synthesis of single-phase Ti₃SiC₂[J]. Mater Res Soc Symp, 2005, 848: 188-193.
- [12] LI Jing-feng, MATSUKI T, WATANABE R. Combustion reaction during mechanical alloying synthesis of Ti₃SiC₂ ceramics from 3Ti/Si/2C powder mixture[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 5(5): 1318-1320.
- [13] LI Shi-bo, ZHAI Hong-xiang. Synthesis and reaction mechanism of Ti₃SiC₂ by mechanical alloying of elemental Ti, Si, and C powders[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(8): 2092-2098.
- [14] 朱和国, 王恒志, 熊党生, 袁运站, 孙强金, 吴申庆. XD 反应合成 Al₃Ti, α-Al₂O₃ 和 TiB₂/Al 复合材料的界面结构[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 586-591.
- [15] ZHU He-guo, WANG Heng-zhi, XIONG Dang-sheng, YUAN Yun-zhan, SUN Qiang-jin, WU Shen-qing. Interface structure of Al₃Ti, α-Al₂O₃ and TiB₂/Al composites fabricated by exothermic dispersion reaction method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 586-591.
- [16] 朱和国, 王恒志, 熊党生. Al-TiO₂系XD合成铝基复合材料的反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 205-209.
- ZHU He-guo, WANG Heng-zhi, XIONG Dang-sheng. Reactive mechanism of composites synthesized by XD method in Al-TiO₂ system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 205-209.

(编辑 何学锋)