

原位自生 TiB_{2p} /Cu基复合材料微观组织及性能

姜艳青¹ 吕宏军¹ 耿林²

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150001)

文 摘 利用 Cu、Ti、B 三种粉末,反应热压制备了原位 TiB_{2p} /Cu 复合材料,采用 XRD、扫描电镜和透射电镜分析了原位复合材料的显微组织。热压状态下,XRD 分析表明材料体系在一定的工艺条件下能够完全生成 TiB_{2p} ; SEM 分析表明, TiB_2 颗粒在基体 Cu 中弥散、均匀分布; TEM 分析发现 TiB_2 颗粒呈六边形,尺寸约为几十微米。 TiB_2 颗粒与基体结合良好,界面清洁,无污染。 TiB_{2p} /Cu 复合材料的显微硬度及拉伸性能较基体 Cu 都有所提高。

关键词 铜基复合材料,界面,原位自生

Investigation on Microstructures and Properties of In-Situ TiB_{2p} /Cu Composite Fabricated by SHS

Jiang Yanqing¹ L üHongju Geng Lin²

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Material Science School, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The TiB_{2p} /Cu was made from three kinds of Cu, Ti, B raw powders by Self-propagating High-temperature synthesis (SHS). The microstructures and phases of the composite were analyzed by SEM, TEM and XRD. It is found that the TiB_2 particle can be fabricated under the certain processing condition. The TiB_2 particles disperse homogeneously. The interface between TiB_2 particle and matrix is clean and uncontaminated, and the size of TiB_2 particle is several tens of micrometers. Its micro-hardness and tensile properties at room temperature are higher than those of pure copper.

Key words Copper composite, Interface, In-Situ

1 引言

TiB_2 颗粒具有高熔点、高硬度、高弹性模量和良好的导电性能,因而作为金属基复合材料中的增强相正日益得到广泛的应用^[1]。而 TiB_2 颗粒使得 TiB_2 /Cu 复合材料具有较高的导电率和较好的力学性能,因而有关 TiB_2 /Cu 复合材料的研究是铜基复合材料研究的一个热点^[2~4]。为了减少 TiB_2 偏析和细化 TiB_2 的颗粒,采用原位生成是较理想的方法^[5]。在原位生成金属基复合材料的制备过程中,陶瓷增强相的数量、形态及分布对材料性能有显著的影响。对不同原位复合材料生成过程中的化学反应已有研究报道^[6~8],但是对材料中显微组织的形成及机理的研究较少。本文研究了 TiB_{2p} /Cu 基复合材料反应热压时的化学反应过程、生成物分布、形态及复合材料的力学性能较基体 Cu 力学性能的变化。

2 试验

基体采用工业纯铜粉 [(粒径 30 μm , 纯度

98.6% (质量分数,下同)], B 粉 (< 10 μm , 纯度 97%)、Ti 粉 (15 μm , 纯度 99%) 为原料粉,在行星式球磨机上采用氩气保护加入酒精湿混粉。用 Netzsch STA449C 差热分析仪测定材料反应热压时的反应温度区间。热压后复合材料的相分析在 Philips X 射线衍射仪上进行,采用 Cu 靶,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描角度为 20°~90°。复合材料的显微组织在 HITACHI S - 3000N 扫描电子显微镜以及 Philips CM - 12 透射电镜上分析。硬度测试在 HV - 5 型维氏硬度计上进行,载荷为 50 N 保持 30 s,试样测试 5 点,取平均值。

3 结果及分析

3.1 材料制备工艺

将 Cu、Ti、B 三种粉末球磨均匀后装入模具,放入真空热压炉中加压烧结。烧结温度根据 DSC 的测量结果确定,如图 1 所示,反应温度在 950~1150。此种复合材料的制备涉及到多个反应,因而反应温度

收稿日期:2008 - 07 - 31

作者简介:姜艳青,1983 年出生,硕士,主要从事粉末钛合金异种金属扩散焊接研究。E - mail: jiangyanqing@yahoo. cn

区间较宽。反应热压制备的复合材料的相分析如图 2 所示,相分析结果表明,在反应热压的过程中,B、Ti 完全生成 TiB_2 陶瓷,根据 TiB_2 (001)晶面衍射峰的相对强度,计算出复合材料中 TiB_2 质量分数约为 10% 左右,这与理论计算值是相吻合的。且衍射结果表明,除 Cu、 TiB_2 外,没有其他衍射峰存在。

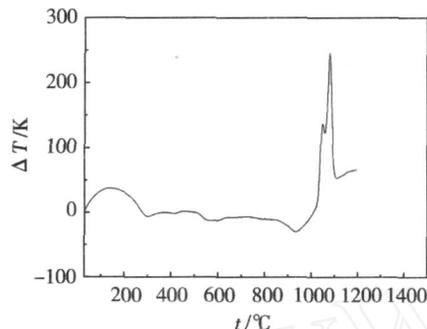


图 1 TiB_{2p} /Cu 复合材料 DSC 曲线
Fig 1 DSC analysis of composite

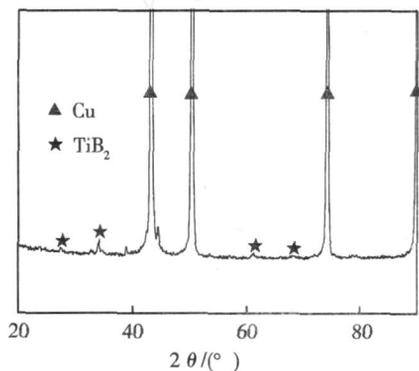


图 2 复合材料的 XRD 分析
Fig 2 XRD analysis of composite

3.2 显微组织特征及其形成

TiB_{2p} /Cu 复合材料热压态的显微组织如图 3 所示,能谱分析结果确认图中均匀分布的黑色颗粒为 TiB_2 颗粒,其尺寸约为数十微米。透射电镜观察如图 4 所示。结果表明, TiB_2 颗粒为近似六边形,与基体结合良好,两相的界面清洁、无污染。

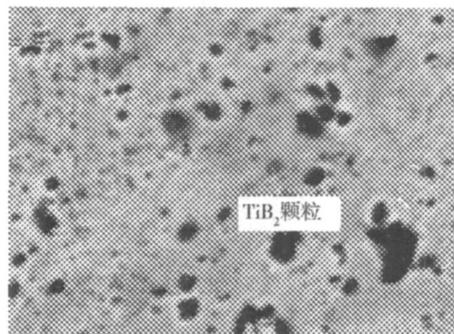


图 3 复合材料的扫描形貌 5 000 ×
Fig 3 SEM images of composite

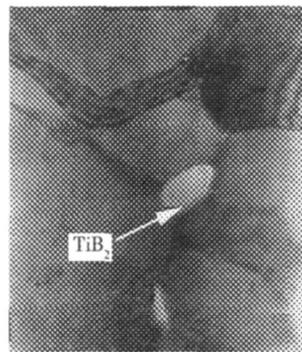


图 4 复合材料的透射电镜形貌 50 000 ×
Fig 4 TBM images of composite

在粉末球磨的过程中,由 Ti - Cu 的二元相图 (图 5) 可知,球磨的过程就是合金化的过程,会有 Ti_2Cu 生成,而在低温加热的过程中,在 Ti_2Cu 周围会有一个富 B 层,随着温度升高,超过 Ti_2Cu 的熔点 (896 °C) 时, Ti_2Cu 发生分解成为 Cu 和 Ti,而分解的 Ti 富集在 Ti_2Cu 和富 B 层之间,此后 B 和 Ti 将会发生 $2B + Ti = TiB_2$ 的放热反应,这个反应一方面加速 Ti_2Cu 的熔化,另一方面也可能诱发原始粉末中发生 $2B + Ti = TiB_2$ 原位反应,这样导致体系最后只有 TiB_2 相,这在以上的 XRD 分析结果可以得到印证。

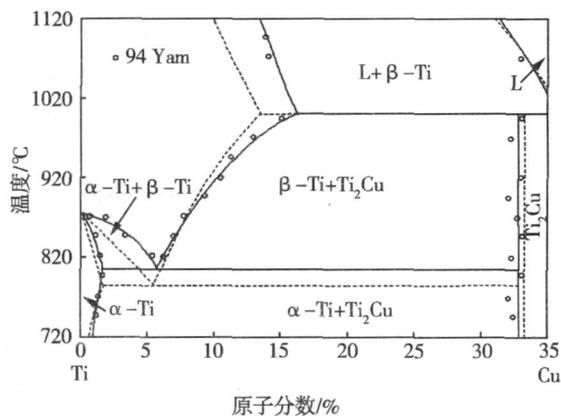


图 5 Ti - Cu 二元相图

Fig 5 Ti - Cu phase diagram

体积分数为 10% TiB_{2p} /Cu 复合材料的透射电镜照片如图 6 所示,可以看出, TiB_2 颗粒的粒径在 0.2 ~ 1 μm 的范围内,根据 Orowan 理论:

$$\tau = \tau_0 + \frac{T}{bL/2}$$

式中, τ 为剪切强度; τ_0 为与 Orowan 弓弯有关的门槛剪切应力; b 为柏氏矢量大小; T 为位错的线张力; L 为平均颗粒间距, $L = \left[\frac{6}{v} \right]^{-1/3} d_m$ 式中, v 为颗粒的体积分数, d_m 为颗粒的平均粒径。

这些不可切断的接近纳米级的 TiB_2 颗粒能够有效地阻碍位错运动,从而起到弥散强化的作用。复合材料经过热挤压变形后 [图 6(a)],在铜基体中形成大量的位错,位错之间相互缠结,并在晶粒内部形成位错胞

状亚结构。位错胞状亚结构的形成说明挤压变形中晶

粒内部的变形主要是通过位错来进行协调的。

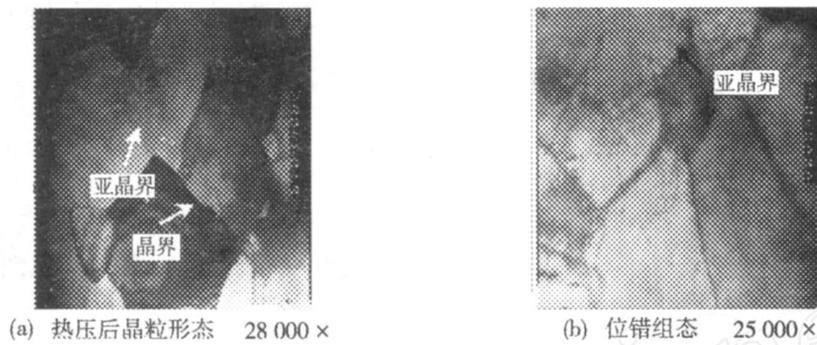


图 6 TB_{2p}/Cu 复合材料的透射电镜照片

Fig 6 TEM images of TB_2/C composite

3.3 TB_{2p}/Cu 复合材料的力学性能

测试了基体 Cu、体积分数为 10% TB_{2p}/Cu 复合材料的力学性能。结果表明,由于 TB_2 颗粒的增加,复合材料的维氏硬度为 110.8,比基体 Cu 高出 27.3。硬度非常高的陶瓷相是硬度增加的主要原因,而基体中位错密度的集中也是导致复合材料硬度提高的原因之一。

金属基复合材料中,由于增强相的作用,通常都具有较高的变形硬化速率以及较低的断裂应变。复合材料的拉伸强度为 261.8 MPa,弹性模量为 144.4 GPa; Cu 基体的拉伸强度为 190.7 MPa,弹性模量为 102.1 GPa。可以看出由于增强体含量的增加,复合材料的拉伸强度和弹性模量都明显地增加。根据 Orwan 位错钉扎理论,相对细小并均匀分布的增强体和相对细小的析出相都有利于复合材料获得更高的力学性能。图 7 为室温拉伸断口形貌。

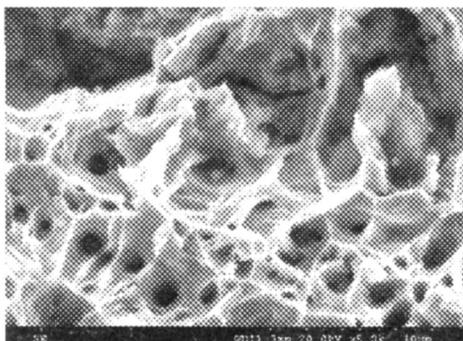


图 7 10% TB_{2p}/Cu 复合材料的断口形貌 500 ×

Fig 7 Fracture image of 10% TB_2/C composite

从图 7 中可以看出, TB_{2p}/Cu 复合材料为典型的韧性断裂机制,断口有许多韧窝组成,韧窝底部有第二相粒子,说明粒子所在的位置就是微坑形成的位置。

4 结论

(1)根据热力学的计算,证明 $Ti + 2B = TB_2$ 是可行的,在温度为 950 反应能够自发的进行。采用真空热压粉末冶金法反应自生制备了体积分数为 10% 的 TB_{2p}/Cu 复合材料。

宇航材料工艺 2008年 第6期

(2) XRD 分析表明,在复合材料中,仅存在 TB_2 和 Cu 相,表明 Ti 和 B 是完全反应生成 TB_2 。扫描电镜照片分析结果表明, TB_2 呈细小颗粒状弥散分布在 Cu 基体中。

(3) SEM 观察结果显示, TB_2 颗粒在基体中均匀分布,且颗粒的大小均匀性比较好。TEM 观察结果显示, TB_2 颗粒与基体结合良好,界面清洁、无污染,在基体内形成大量位错,位错之间相互缠结,形成位错胞状亚结构。

(4) 力学性能测试结果表明,复合材料的维氏硬度与拉伸性能均高于基体 Cu。

参考文献

- 1 刘业翔,邹忠. 导电陶瓷 TB_2 开发与应用的最新进展. 稀有金属, 1996; 20(6): 438 ~ 443
- 2 Biselli C, Morris D G, Randall N. Mechanical alloying of high-strength copper alloys containing TB_2 and Al_2O_3 dispersoid particles Scripta Metallurgica et Materialia, 1994; 30(10): 1 327
- 3 Yuasa E, Morooka T. Microstructural change of Cu - Ti - B powders during mechanical alloying Powder metallurgy, 1992; 35(2): 120
- 4 Ma Z Y, Tjong S C. High temperature creep behavior of in-situ TB_2 particulate reinforced copper-based composite Material Science and Engineer, 2000; A284(1): 70
- 5 董仕节,史耀武,雷永平等. TB_2 含量对 TB_2/Cu 复合材料性能的影响. 热加工工艺, 2002; (3): 47 ~ 49
- 6 Tee K L, Lu L, Lai M O. Improvement in mechanical properties of in situ Al/ TB_2 composite by incorporation of carbon Materials Science and Engineering A, 2003; 339(1 ~ 2): 227 ~ 231
- 7 Yue N L, Lu L, Lai M O. Application of the thermodynamic calculation in the in-situ process of Al/ TB_2 . Composite Structures, 1999; 47(3): 691 ~ 694
- 8 Tee K L, Lu L, Lai M O. In situ stir cast Al - TB_2 composite: processing and mechanical properties Materials Science and Technology, 2001; 17(2): 201 ~ 206

(编辑 李洪泉)