复 合 材 料 学 报　　第21 卷　第5 期　10 月　2004 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 21　No. 5　October　2004

文章编号: 1000-3851(2004) 05-0028-07

TiB_2-Cu 复合材料燃烧合成与二次致密化行为

韩杰才, 洪长青, 张幸红*, 赫晓东
(哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

摘　要:　采用燃烧合成技术制备了相对密度为90 % 左右的TiB_2-40Cu 金属 陶瓷复合材料, 为了进一步提高复合材料的力学性能, 研究了TiB_2-40Cu 金属 陶瓷高温压缩弹塑性变形行为, 证明了高陶瓷体积分数下金属陶瓷在高温环境下具有一定的塑性行为。分别在1050 ℃、1090 ℃、1150 ℃对复合材料进行二次热压烧结, 详细研究了工艺参数对TiB_2-40Cu 复合材料二次热压变形、组织特征及力学性能的影响。结果表明: 经过二次热压后, 材料的相对密度和弯曲强度有了较大幅度的提高, 在1090 ℃时, 材料的相对密度达到了96 %, 弯曲强度达到605. 5 MPa。并从宏观和微观上分析了致密化机理, 认为致密化过程是多种机制共同作用的结果。

关键词:　燃烧合成; 金属陶瓷; 二次热压; 致密化机理
中图分类号:　TB 333　　**文献标识码:** A

COMBUSTION SYNTHESIS AND TWO-TIME DENSIFICATION OF TiB_2-Cu COMPOSITES

HAN Jiecai, HONG Changqing, ZHANG Xinghong*, HE Xiaodong
(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract:　TiB_2-40Cu ceramic-metal composite with the relative density of about 90 % was prepared by combustion synthesis. The elastic-plastic deformation behavior of high temperature compression was studied in order to prove that TiB_2-40Cu has certain plasticity in high temperature. On the basis of high temperature compression, the two-time hot pressing sintering was conducted at 1050 ℃, 1090 ℃ and 1150 ℃. The deformation behavior and the variation of microstructure and mechanical properties were investigated in detail. The results show that the relative density and the flexural strength increase greatly after two-time hot pressing. The relative density reaches 605. 5 MPa and the flexural strength reaches 96 % at 1090 ℃, and increases 12 % and 6 % respectively. Macroscopical and microcosmic densification mechanisms were studied. The results show that densification processes are affected by multiplicate mechanisms together.

Keywords:　combustion synthesis; cermets; two-time hot pressing; densification mechanism

近10 年来, 随着航空航天技术的发展, 对材料的性能提出了愈来愈高的要求。Ti 基和Ni 基合金及其复合材料已无法满足更高使用温度的要求[1], 研究开发更先进的高温结构材料, 以满足高性能复合材料在超音速飞机、航天飞机以及飞航导弹重要部件的应用, 成为当今高温结构材料领域研究的热点。二硼化钛 (TiB_2) 是钛和硼的最稳定化合物, 属于C32 型结构, 以共价键方式结合, 属六方晶系。TiB_2 不仅具有高熔点、高硬度、高杨氏模量, 而且具有相当高的高温强度和良好的化学稳定性, 与大多数陶瓷材料相比, 它还具有较高的导电率和导热率。因此, 多年来倍受人们的关注, TiB_2 基复合材料的研究一直是广泛关注的热点[2]。TiB_2 陶瓷 金属复合材料既保持有TiB_2 的特性, 又有较好的金属韧性和可塑性, 是一类非常重要的结构材料和工具材料。目前关于高强、高导电TiB_2-Cu 基复合材料的研究已经有相关的报导[3~5]。

本文中利用燃烧合成工艺原位制备出了TiB_2-40Cu 金属陶瓷复合材料。由于TiB_2 陶瓷与Cu 的润湿性较差, 在真空环境下湿润角为142°[6], 另外燃烧合成的温度非常高, 存在部分元素的挥发, 导致材料致密度不是很高。因此, 为了进一步提高燃烧合成TiB_2-40Cu 金属陶瓷复合材料的力学性能和热物理性能, 本文中首先对TiB_2-40Cu 复合材料进

收稿日期: 2003-08-12; 收修改稿日期:2003-12-11
基金项目: 本项目受教育部博士点基金(20020213037) 及2002 年航天支撑基金资助
通讯作者: 张幸红, 教授, 研究方向:燃烧合成和功能梯度材料　E-mail:Zhangxh@hit.edu.cn

行高温压缩变形试验，考察了材料的可压缩性和弹塑性变形行为。再利用二次热压烧结的方法，详细研究了二次热压对复合材料组织及力学性能的影响，并分析了其二次致密化机理。

1 实验方法

实验用原材料为 Ti 粉（纯度≥99.5%，粒径≤44 μm）、Cu 粉（纯度≥99.6%，粒径≤44 μm）和 B 粉（纯度≥90%，粒径≤1 μm，无定形）。按下列理想的化学反应式：

$$Ti + 2B + 40Cu \quad TiB_2 + 40Cu + Q \qquad (1)$$

称取 Ti 粉、Ni 粉、Cu 粉和 B 粉进行配料，然后将配好的原料放入不锈钢球磨罐中干混 24 h，取出后在真空干燥箱中 90 ℃下干燥 24 h。将干燥好的原料冷压成型得到反应预制坯，将预制块放入特定的燃烧合成反应器中[7]，经过燃烧合成得到 TiB_2-40Cu 金属陶瓷复合材料。

首先从合成材料切割 Φ8 mm×12 mm 的试样在 Istron-1195 压缩热模拟机上进行高温压缩试验，应变速率为 0.05 mm/min；再从材料上切割 Φ10 mm×15 mm 的试样（后面所有对比实验均取同一材料的上下表面），将试样放入真空热压烧结炉中在不同的温度和压力下进行二次热压烧结，经 500 ℃真空退火处理后，从二次热压后的复合材料切割试样，进行显微组织分析及密度和抗弯强度测定。实验的流程如图 1 所示。

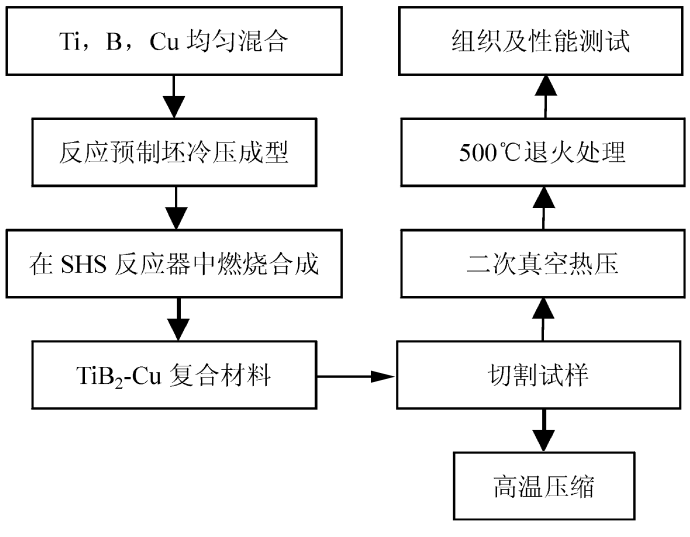

图 1 TiB_2-40Cu 复合材料制备的工艺流程

Fig. 1 Technological procedure of TiB_2-40Cu composite

2 结果与分析

2.1 应力-应变变化曲线与变形软化行为

由图 2 中曲线表明：材料可以分为三个阶段：第一阶段是材料的近似弹性变形阶段，随着应变较小幅度的增加，材料的应力迅速增加，继续变形，曲线斜率降低，材料进入塑性阶段，并随后出现一个峰值的突降；变形进入第二阶段，作为两相非均匀变形而且非致密的复合材料，此阶段是位错产生和消失对应的硬化和软化以及致密度提高对应的几何硬化共同作用的过程，此时的变形量大约为 5%；第三阶段是材料的稳定流变阶段一直到材料的失效，一般地，在这种稳定流变阶段，压缩应力不会保持恒定不变，而是根据具体条件的不同，随着应变的增加会略有增加或降低。本实验条件下，复合材料随着应变的增加而略呈下降趋势。

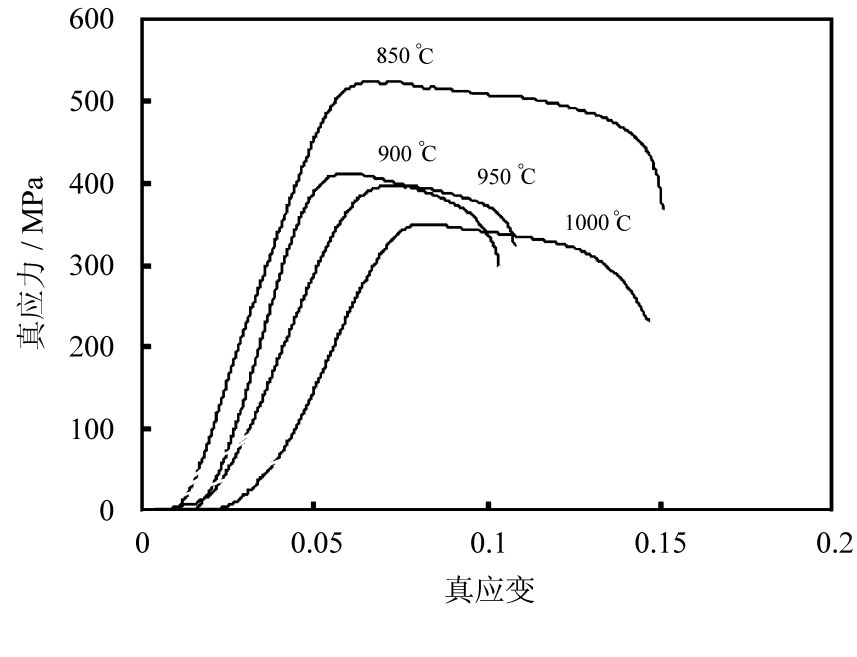

图 2 TiB_2-40Cu 复合材料在不同温度下的载荷-位移曲线

Fig. 2 Curves of load versus displacement of TiB_2-40Cu composite under different temperatures

由于随着温度的升高，基体 Cu 相已逐渐软化，晶界变得松弛，通过 Cu 的塑性流变，从而使材料整体上表现出一定的塑变和流变性能。从图中的曲线看出：虽然表现出一定的可塑性，但是塑性区间仍然比较窄，这是由于陶瓷和基体的两相变形存在不协调性，集中应力得不到有效释放，从而容易造成裂纹的萌生和扩展。从图中还可以看出：随着温度的升高，最大压缩强度呈逐渐下降趋势，这是由于温度的升高，基体和陶瓷之间的粘合力已经变得相当微弱，材料的宏观强度只能由陶瓷骨架承担，必然造成压缩强度的下降。分析认为，在合理的温度和压力下，利用材料有限的塑性变形区间，进行材料的二次致密化是可行的，在下面的二次热压变形中详述。

2.2 燃烧合成 TiB_2-40Cu 金属陶瓷材料的微观缺陷

图 3(a) 和图 3(b) 是 TiB_2-40Cu 金属陶瓷燃烧合成的 SEM 照片。从图 3(a) 和图 3(b) 的微观组织可知，陶瓷是骨架连接，在陶瓷和基体处存在较小

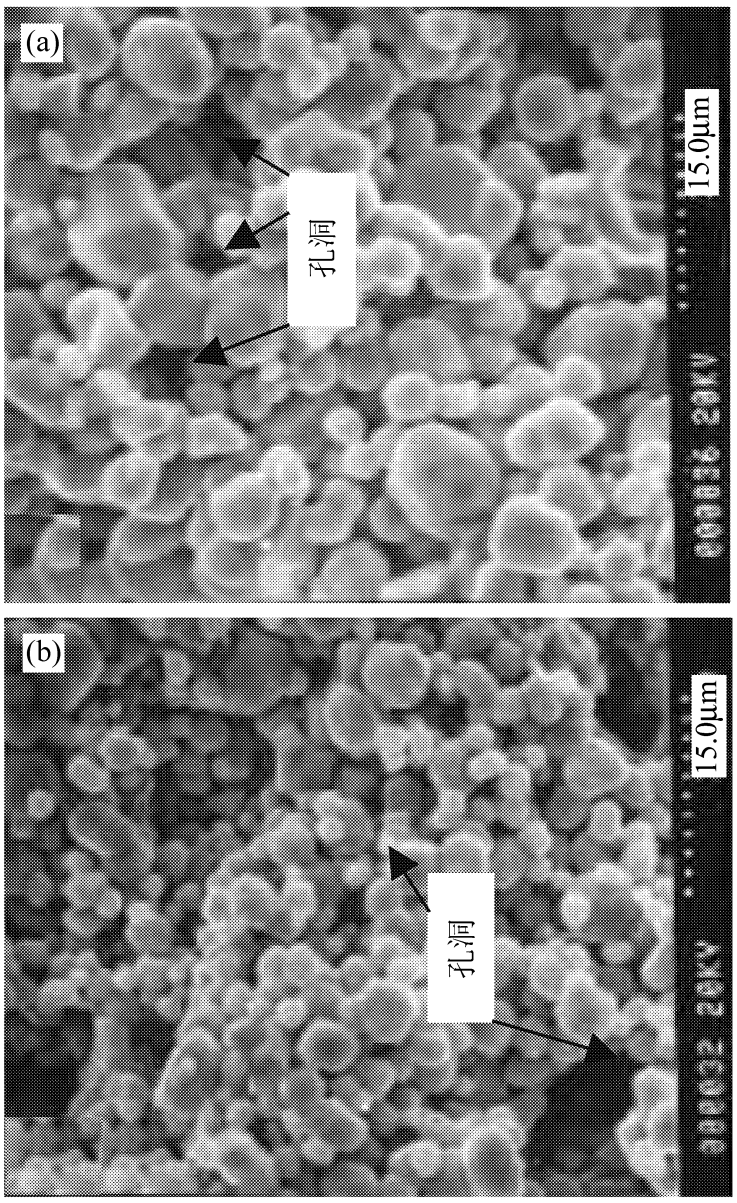

图3　TiB_2-40Cu 复合材料SHS 反应扫描组织

Fig. 3　SEM micrographs of TiB_2-40Cu cermet produced by SHS

微孔洞以及局部区域较大的孔洞。孔洞的出现首先是由于燃烧合成的绝热温度非常高，远远超过Cu的熔点，不可避免地存在部分元素的挥发；其次是由于陶瓷相TiB_2和金属相Cu之间润湿性非常差，在真空环境下的润湿角为142°，如此差的润湿性，在烧结过程中，也是造成材料空隙率高的重要原因。

2.3　二次热压温度对TiB_2-40Cu金属陶瓷组织性能的影响

软化温度是以高温下失去室温硬度的20%为标准测定的[8]。TiB_2-40Cu复合材料具有较高的软化温度，这是因为TiB_2陶瓷是尺寸稳定、坚硬的惰性粒子，物理化学性质为具有良好的热稳定性，高温下仍起到牢固的钉扎作用。陶瓷颗粒的网状分布强烈阻碍着基体变形和晶界移动，所以提高了软化温度。

由于本实验在真空环境下进行，而且材料又有较高的软化温度，所以选择T = 1050℃，T = 1090℃，T = 1150℃作为温度点，用压力P = 40 MPa对材料进行二次热压，考察对材料二次致密化的影响。

图4是二次热压前后的微观组织变化图。图4(a)为燃烧合成过程中的原始组织形貌，晶粒大小分布均匀，呈等轴状。随着温度的升高，陶瓷颗粒的表面形貌出现了变化，表面多边形棱角状逐渐明显，如图4(b)所示。同时陶瓷颗粒也有部分出现了晶体学上的生长现象，如图4(c)所示。由图4(d)发现，在1150℃加压过程中，由于这时温度已经超过铜的熔化温度，材料中的Cu已经成为液相。液相在这些微观孔洞的毛细作用下向表面转移，真空烧结和外加压力又加剧了这种转移过程，在经过热压后发现材料的表面有明显的“发汗”现象存在。可知，在Cu已经成为液相时，进行二次热压是不合适的，这样只能进一步加剧材料性能的恶化。从图4(d)中箭头可以看出：由于Cu的流出，在材料组织内部出现大量的孔洞。

自蔓延高温合成的产物在热力学上是非平衡亚稳态的，系统自由能远高于平衡态，TiB_2陶瓷颗粒的形貌在很大程度上也偏离了晶体学上的生长行为。在二次加热的过程中，晶粒有向平衡态转变的趋势，与TiB_2晶体学的生长形态趋于一致。从图4(b)与图4(c)中可以看出：TiB_2颗粒有少量颗粒沿柱面生长的趋势，是符合TiB_2正常的晶体学上沿柱面的生长特征的。由TiB_2的晶体结构知道：其生长的惯习面是底面(0001)和6个柱面{1010}，从图中SEM可以发现在柱面方向存在明显的生长，这与文献[9]所报导的TiB_2颗粒沿晶体学{1010}方向的台阶生长是一致的。陶瓷材料的力学性能研究表明：长棒状显微形貌可以显著提高陶瓷材料的力学性能。但是在图中表现得不是非常明显，这可能与温度不是很高，不足以提供TiB_2生长的能量和动力学有关。由此表明温度越高，越有利于TiB_2的晶体学生长，但是如果温度达到或接近Cu的熔点时，材料将由于不能得到陶瓷骨架的支撑和保护而失效。

2.4　二次热压压力对TiB_2-Cu金属陶瓷组织性能的影响

压力对TiB_2-Cu二次致密化的影响是显著的。在1050℃时，分别对材料施加40 MPa、60 MPa、80 MPa、100 MPa的压力。下图是不同压力下热压的SEM片。

从图5的扫描照片图5(a)、图5(b)、图5(c)和图5(d)可以看出：随着压力的增加，颗粒的形状

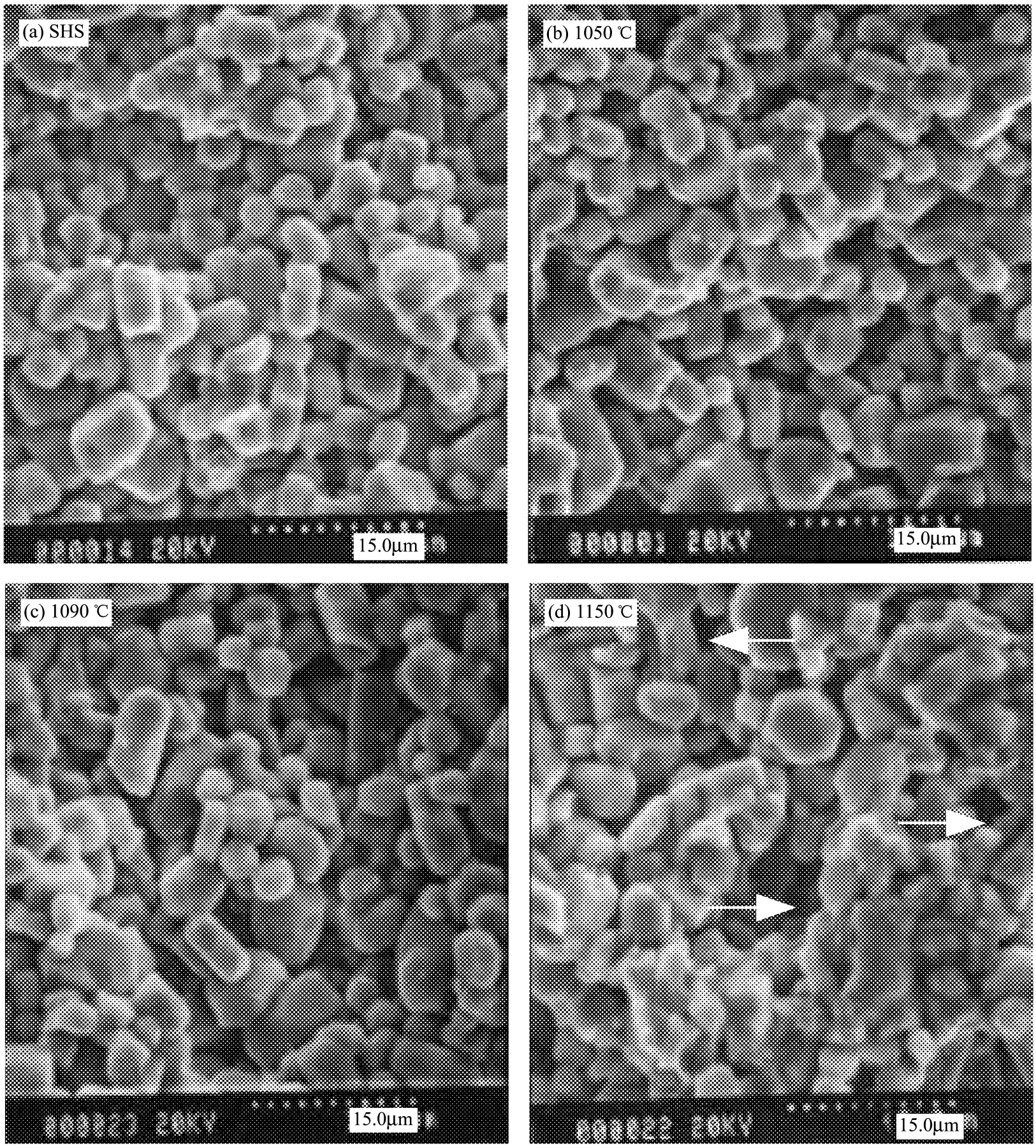

图4　不同温度下 TiB_2-40Cu 复合材料二次热压前后的组织对比

Fig. 4　SEM images variation of TiB_2-40Cu composite after two-time hot pressing under different temperatures

变化不是非常得明显，但是陶瓷颗粒形貌相比原始的SHS 形貌，棱角较为分明突出，说明在此温度下，颗粒可能发生了沿某晶面的扩散生长。因为 TiB_2 颗粒基本上是不变形的，不可能通过塑性变形机制实现颗粒形貌的转变。

TiB_2 颗粒在基体中是呈骨架分布和连接的，颗粒与颗粒之间具有一定的粘合力，而且这种粘合力大部分属于冶金结合，还有少部分属于机械结合。随着变形的进行，应力集中逐渐出现在 TiB_2 颗粒之间接触的地方，由于Cu 此时已经快接近其熔点温度，在此温度下发生了充分软化，这样在外应力作用下增大基体中空位的迁移率，使集中应力能够得到释放，由此来释放塞积能量。这样使得陶瓷颗粒发生微小的滑动和转动变得可能。由于陶瓷颗粒接触的地方多数是烧结过程留下的“缩颈”，在外应力作用下，这些结合力较弱的“缩颈”容易发生弹塑性变形而呈现分离和脱结现象，充分软化的Cu 在流变和塑性变形作用下将会充填其间。图5(a) ～图5(d) 中箭头所指出的就是例证。经过能谱分析，证明是Cu，此处是由Cu 的渗入造成的。

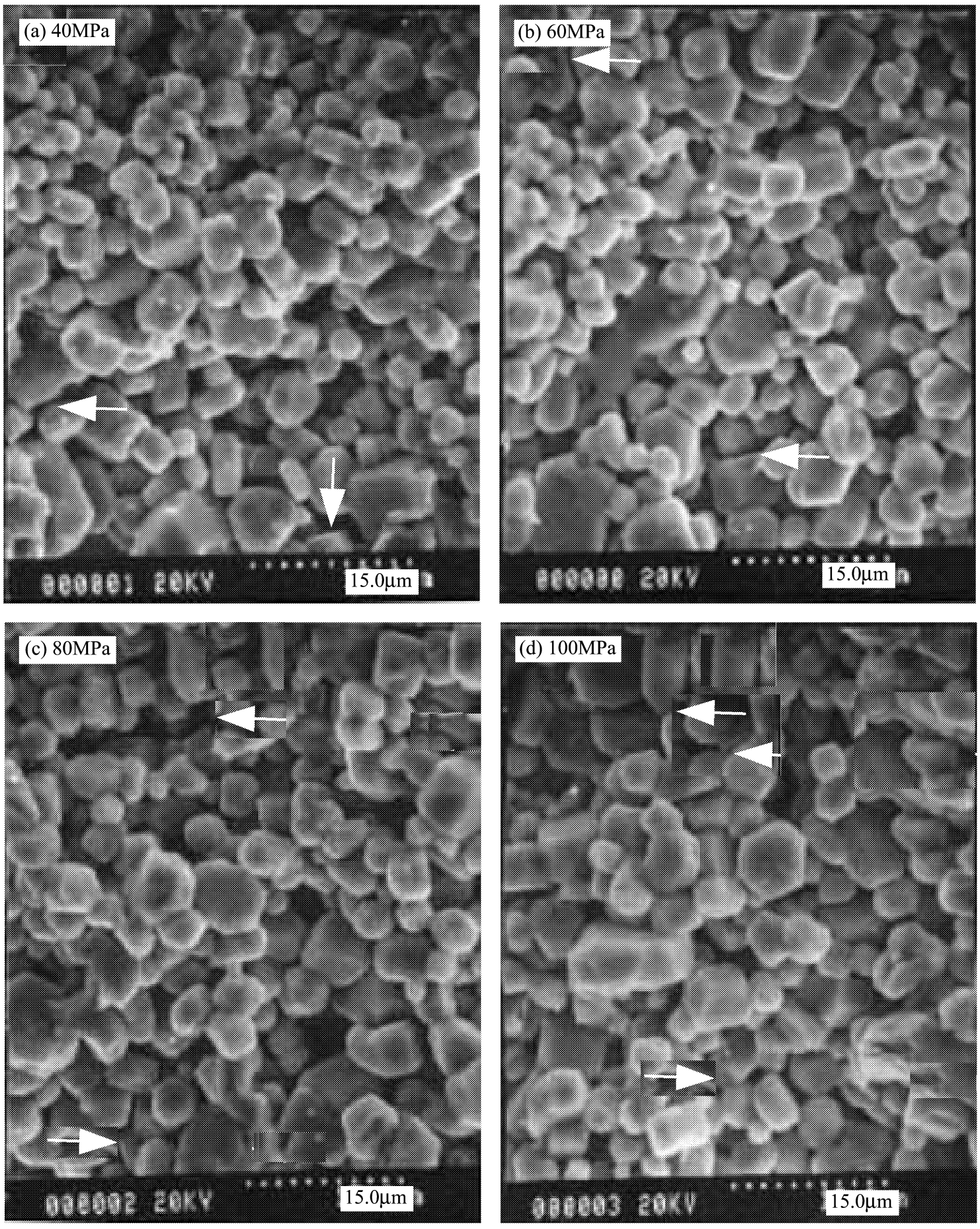

图5　不同压力下 TiB_2-Cu 复合材料二次热压的组织变化

Fig. 5　SEM images variation of TiB_2-Cu composite after two-time hot pressing under different pressures

金属陶瓷复合材料的变形属于两相不均匀变形，较硬的陶瓷颗粒不变形或变形很少，在界面上形成较高的形变不匹配，产生较高的形变应力，当该应力集中在 TiB_2 粒子的某个部位时，在晶体的某个柱面的分切应力作用下，使陶瓷颗粒发生微小转动或滑动，在应力的作用下金属相便呈现出一定的流变和塑变性能，对气孔的排除是很有利的。同时指出的是外加压力必须控制在一定的范围之内，如果外加压力使界面上应力集中过大也将会导致材料失效。

2.5　致密化机理分析

从微观的角度分析认为，致密化过程主要体现在陶瓷颗粒和基体两相变形的协调性问题。在变形过程中陶瓷颗粒之间的集中应力如果能够通过基体相得到有效和及时的释放，流变和塑变的稳定区间将会得到延续和加长，材料很容易致密；反之，如

果在陶瓷颗粒之间以及陶瓷与基体界面存在高的集中应力，则容易诱导裂纹过早地萌生和扩展。

陶瓷颗粒和基体间的变形主要考虑：(1) 陶瓷颗粒接触处的弹塑性变形；(2) 陶瓷晶粒间连接约束的破坏；(3) 基体相的粘性流动充填破坏处的间隙；(4) 晶粒自身的生长行为。由于基体 Cu 相在高温下充分软化并形成于内部颗粒接触处，使得 TiB_2 颗粒结合处的粘结力变得松弛，初始致密化出现在烧结过程留下的“缩颈”处小范围的局部弹塑性变形，部分陶瓷颗粒在“缩颈”地方发生微小滑动而呈分离趋势，通过 Cu 的流变和塑变而渗入。如果气孔分布于颗粒晶界处，此时 Cu 的流入显然可以填充和焊合孔洞，这种情况只有当晶界足够“软化”时才有可能出现。

众所周知，在金属材料中，变形的尺度是两个滑动位错平面的距离，这个距离通常是位错塞积的结果，它们比单元胞的尺寸小，因此所有的气孔都能被塑性应变所闭合。然而考虑较高体积分数含量陶瓷 TiB_2 颗粒的影响，变形通常认为通过晶界微小的滑移[10] 而实现，只靠塑性流动来消除气孔已经变得异常困难。由于有的气孔比晶粒尺寸小得多，在晶界滑移过程中，晶粒不可能滑动到比晶粒小的气孔中。目前研究表明：晶界滑移仍然是最主要的机制，而且仅仅对于大的团聚气孔可能被塑性应变所消除，而微观气孔有可能滞留在材料内部，也有可能通过毛细管力和扩散的方式逃逸。另外，在热压过程中，部分 TiB_2 颗粒的出现沿晶体学的生长现象，如果此时微观气孔分布于颗粒边界，这些气孔随着晶粒的生长将被拉长而逐渐扁平直到闭合。

从宏观的角度分析，材料压完以后在径向方向出现了微弱的鼓形，表明材料发生了一定的弹塑性变形。如果从应变的角度出发，塑性变形也被作为一种致密化机制参与了致密化过程，Kuhn 和 Ferguson[11] 模型能够较好地预测这种应变诱导致密化过程：

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon_r}{\mathrm{d}\varepsilon_a} = \gamma = -\frac{1}{2} \tag{2}$$

式中：γ 是准泊松比；ε_r 是径向应变；ε_a 是轴向应变。方程(2) 能够推导出气孔体积变化的方程：

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\rho}{\rho_0}^{\frac{1}{3}} \frac{(1+\rho_0)}{(1+\rho)} \exp(-2\varepsilon_a) \approx \exp(-2\varepsilon_a) \tag{3}$$

式中：V_0 和 V 分别是初始和当前的气孔体积；ρ_0 和 ρ 分别是初始和当前的材料密度；ε_a 是应变大小。方程(3) 反映了气孔体积变化与宏观应变的对应关系。

可见，在高陶瓷体积分数金属陶瓷复合材料二次热压过程中，其致密化机理是多种机制综合作用的结果，包括上面分析提到的流动机制，滑移机制，扩散生长机制和应变诱导机制等都可能参与了致密化过程，单一的致密化方程或本构关系很难从理论上描述这种机理。

2.6 二次热压对复合材料力学性能的影响

表1 给出了二次热压对 TiB_2-40Cu 复合材料相对密度和弯曲强度的影响。可以看出：材料在 1050 ℃、1090 ℃、1150 ℃时二次热压后相对密度和弯曲强度都有不同程度的提高，在 1090 ℃时，材料的相对密度为96 %，提高了6 %；弯曲强度达到 605.5 MPa，提高了12 %。这主要是由于二次热压过程中材料孔隙的消除和焊合，内部缺陷的减少，材料的致密性得到提高。而在 1150 ℃时的弯曲强度反而下降，由于此时温度已经超过 Cu 的熔点，完全呈液相状态，和陶瓷颗粒已经没有粘合力，在外加压应力下造成 Cu 的大量外流，在材料内部留下大量孔洞，直接导致材料强度的下降。

表1 TiB_2-40Cu 在不同工艺条件下二次致密化前后性能

Table 1 Properties of TiB_2-40Cu composite before and after the second densification under different processing conditions

SHS 材料性能		二次致密化后材料性能		
相对密度 / %	弯曲强度 / MPa	工艺条件 / ℃	相对密度 / %	弯曲强度 / MPa
90	476.5	1050	95	541.8
89	500	1090	96	605.5
92	540.6	1150	87.5	460.5

材料强度是一个对组织缺陷十分敏感的量，它的影响因素众多，在成分一定的情况下，其受孔隙率和相组成两方面因素综合作用。孔隙明显降低了载荷作用的横截面积并导致应力集中，使材料强度随孔隙率以近乎指数的规律下降，可用 Ryshkewitsch 经验公式表达[12]：

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-np) \tag{4}$$

式中：n 的范围为4～7；p 为孔隙率；σ_0 为完全致密的材料的强度。按此式估计，气孔率约为10 %时，强度就下降到无孔隙率时的一半。由此可见，

提高材料的致密度，可以在很大程度上提高材料综合的力学性能。

另外由二次热压后的SEM 分析可知，TiB_2 颗粒的形貌在二次热压的过程中也发生了变化，已经有部分的等轴状颗粒生长成长棒状。虽然等轴状颗粒有补强增韧作用，但是其效果不如长棒状明显，说明经过二次热压后，长棒状颗粒的产生也促进了材料强度的提高。

3　结　论

(1) TiB_2-40Cu 复合材料在高温下存在有限塑性变形区间对二次致密化非常重要。随着二次热压温度的升高，晶粒形貌有向平衡态转变的趋势，在1090 ℃时，部分颗粒生长成长棒状结构，这与 TiB_2 晶体学的生长形态趋于一致。颗粒形貌的变化是由于陶瓷颗粒在高温下扩散生长形成的。

(2) 在一定温度下，外加压应力能够使陶瓷颗粒接触区域发生弹塑性变形，通过基体相的塑变和流变充填陶瓷晶界区域，促使气孔的闭合或扁平。

(3) 致密化过程主要体现在陶瓷相和基体相的变形协调性问题，并且受多种机制共同作用。

(4) 二次致密化后复合材料的相对密度和弯曲强度都有较大幅度的提高，在1090 ℃时，材料的致密度达到96%，提高了6%；弯曲强度达到605.5 MPa，提高了12%。

参考文献:

[1] 张永刚，韩雅芳，陈国良，等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京：国防工业出版社，2001. 904-920.

[2] 刘业翔，邹　忠. 导电陶瓷 TiB_2 开发与应用的最新进展[J]. 稀有金属，1996，20(6)：438-443.

[3] Dong S J, Zhou Y, Shi Y W, et al. Formation of a TiB_2-reinforced copper-based composite by mechanical alloying and hot pressing [J]. Metall Mater Trans A, 2002, 33(4): 1275-1280.

[4] Gotman I, Koczak M J, Shtessel E. Fabrication of Al matrix composites via self-propagating synthesis [J]. Mater Sci Eng A, 1994, 187(2): 189-195.

[5] Ma Z Y, Tjong S C. High temperature creep behavior of in-situ TiB_2 particulate reinforced copper-based composite [J]. Mat Sci Eng A, 2000, 284(1-2): 70-76.

[6] 李荣九. 陶瓷金属复合材料[M]. 北京：冶金工业出版社，1995. 568-675.

[7] Zhang Xing Hong, Han Jie Cai, He Xiao Dong, et al. Combustion synthesis and densification of large-scale cermets [J]. Materials Letters, 2002, 56(3): 183-187.

[8] 梁淑华. Al_2O_3 颗粒增强铜基复合材料的组织[J]. 复合材料学报，1998，15(3)：45-48.

[9] Abdel-Hamid A A, Hamar-Thibault S, Hamar R. Crystal morphology of the compound TiB_2 [J]. Journal of Crystal Growth, 1985, 71(3): 744-750.

[10] Chokshi A H. Influence of grain size on cavitation in superplasticity [J]. Materials Science Forum, 1997, 233-234: 89-108.

[11] Kuhn H A. X-ray study of creep-deformation induced changes of the lattice mismatch in the γprime-hardened monocrystalline nickel-base superalloy SRR99 [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39(11): 2783-2794.

[12] Glasser F P. Advances in the performance of cement-based systems [A]. In: Shigeyki Somiya. Advanced Ceramics [C]. Elsevier Science Publishers LTD, 1990. 157-161.