

Ti₂AlN-La₂O₃/Cu 复合材料的界面反应与性能

王 微, 战再吉, 唐 琪, 岳万祥, 王 健, 张丹丹

(燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 采用粉末冶金法制备了以 Ti₂AlN 和 La₂O₃ 为增强相的新型铜基复合材料。研究了 Ti₂AlN 与 Cu 界面反应及其对复合材料性能的影响。结果表明: Ti₂AlN 颗粒化学镀铜后改善了铜与 Ti₂AlN 的界面结合情况, 形成了宽度为 20 nm 左右的过渡区。在 880~940 °C 的烧结温度范围内, 增强相与基体的界面发生化学反应, 生成了 Cu(Al)固溶体与 TiN_x, 在显著提高复合材料强度的同时, 降低材料的导电性。另外, La₂O₃ 纳米颗粒分布在铜基体内, 对材料起到弥散强化的作用。

关键词: Ti₂AlN-La₂O₃/Cu 复合材料; 表面改性; 界面反应; 物理性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)05-1177-04

铜基复合材料具有优良的力学性能和物理性能, 被广泛应用在电子、电力、机械、航空航天以及交通等重要行业^[1,2]。

Ti₂AlN 属于三元层状陶瓷中的 211 相氮化物, 此类陶瓷兼具金属和陶瓷的优良性能^[3]。其化学键同时含有金属键、共价键和离子键, Ti 原子和 N 原子之间为强共价键结合, 使材料具有高强度、高弹性模量, 而 Ti 原子平面和 Al 原子平面之间的结合非常薄弱, 赋予材料层状结构和优良的导电性能^[4,5], 其导电率为 4.0×10⁶ S/m。因此, Ti₂AlN 是综合性能非常理想的铜基复合材料添加相^[6]。但是 Ti₂AlN 陶瓷与金属类材料之间润湿性较差, 通常采用表面改性的方法^[7], 在增强相表面镀覆形成过渡层, 以缓和增强相与基体性能方面的差异。研究表明, 增强相加入到基体中, 与基体之间发生反应, 在一定程度上改善了界面结合的问题, 对材料性能也会有一定的影响^[8]。

稀土氧化物 La₂O₃ 添加到铜基合金中, 不仅能够细化晶粒, 起到强韧基体的效果^[9], 还具有抗烧蚀作用^[10]。在内氧化法制备的 Cu-La₂O₃ 复合材料中, 原位形成的 La₂O₃ 相弥散均匀分布在 Cu 晶粒中, 与基体结合良好, 强化效果更好。

目前对 Ti₂AlN 作为添加相的复合材料的研究相对较少, 尚无将 Ti₂AlN 与 La₂O₃ 二者同时添加到基体中的材料。本实验采用真空热压烧结方法制备 Ti₂AlN-La₂O₃/Cu 复合材料, 目的在于研究 Ti₂AlN 与基体 Cu-La₂O₃ 之间的界面反应情况以及对材料的导电性能

和力学性能的影响。

1 实 验

实验原料为电解铜粉、Ti₂AlN 粉以及内氧化法制备的 Cu-La₂O₃ 复合粉体, 粒度分别为 75, 20 和 2 μm。设计添加 Ti₂AlN、La₂O₃ 与 Cu 的质量分数分别为 6%、1.1% 和 92.9%。为改善陶瓷颗粒与铜基体之间结合状况, 对 Ti₂AlN 颗粒表面进行了化学镀铜。混料方式为行星式球磨, 球料比为 3:1, 转速为 200 r/min, 球磨时间 240 min。

将混合粉未经预压成形再进行真空热压烧结, 烧结温度为 840~940 °C, 保温时间为 5 min, 烧结压力 40 MPa, 背底真空度为 0~10 Pa, 保温完成后随炉冷却至室温。

利用四探针法测量复合材料电阻率, 采用 TH5000 万能试验机测量复合材料的抗拉强度, 使用 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪对烧结块体进行物相分析, 使用 KYKY-3200 型扫描电镜观察原始及镀后粉体的形貌、镀覆情况以及烧结块体的颗粒分布情况, 使用 Tecnai G2 F30 S-TWIN 透射电子显微镜分析基体与增强相之间的界面结合情况。

2 结果与讨论

2.1 粉体原料表面改性

由于增强相 Ti₂AlN 与基体 Cu 润湿性较差, 如将 Ti₂AlN 加入到 Cu 中, 二者界面处存在间隙, 结合效果

收稿日期: 2014-05-21

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2010CB71600)

作者简介: 王 微, 女, 1987 年生, 硕士生, 燕山大学国防科学技术学院, 河北 秦皇岛 066004, 电话: 0335-8074728, E-mail: wangwei19870330@163.com

较差。采用化学镀方法在增强颗粒表面镀铜，经烧结镀层与基体界面转为化学键结合，从而改善了界面结合状况。

图 1a 是 Ti₂AlN 颗粒的形貌。从图中可以看到，颗粒的尺寸较为均匀，有一些棱角。将 Ti₂AlN 颗粒表面进行化学镀铜，图 1b 是镀覆之后的表面形貌。表面镀铜的颗粒大致呈球形，细小的铜颗粒在 Ti₂AlN 颗粒表面清晰可见，排列致密，镀覆效果良好。图 1c 是镀铜颗粒的横截面形貌。可以看到镀层本身比较致密，铜镀层与 Ti₂AlN 紧密地结合在一起，缝隙与空洞少。并且镀覆完整，镀层的厚度在 1 μm 左右。镀层厚度整体较为均匀。较厚的镀层可以保证在后期球磨混料过程中镀层仍存在，以保证添加相与基体之间良好的结合。

2.2 增强相分布状态与材料性能

图 2 为 900 °C 烧结温度下得到的复合材料的扫描电镜形貌。可以看到强化相 Ti₂AlN 颗粒在基体上分布整体较为均匀、无团聚现象。强化相与基体的结合完整致密无孔隙，烧结效果较好^[11]。

图 3 为复合材料在不同烧结温度下的 XRD 图谱。由图可见，烧结温度为 840 °C 的图谱中只有 Ti₂AlN 衍

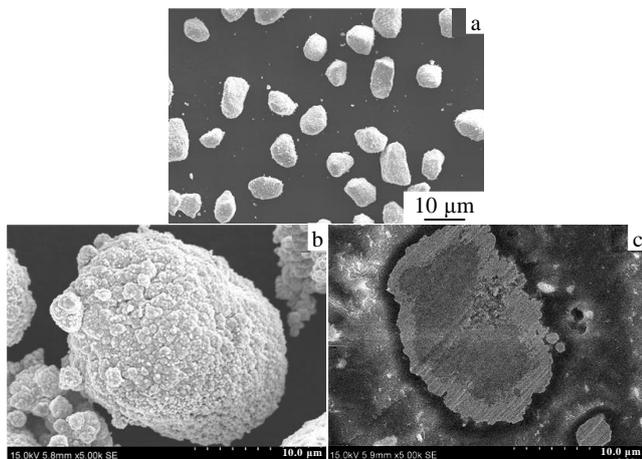


图 1 Ti₂AlN 颗粒的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Ti₂AlN (a) and Cu-coated Ti₂AlN (b) with its cross-section (c)

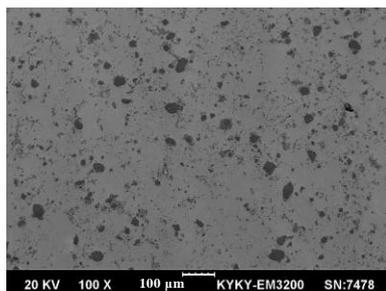


图 2 Ti₂AlN-La₂O₃/Cu 复合材料的 SEM 照片

Fig.2 SEM morphology of Ti₂AlN-La₂O₃/Cu composite

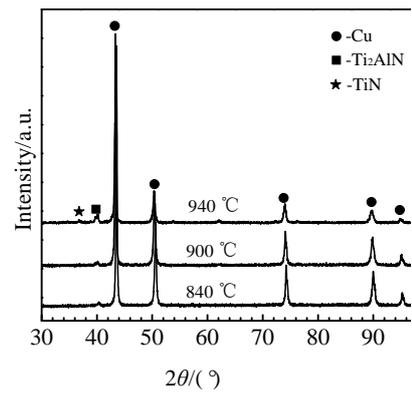


图 3 不同烧结温度下复合材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of composite at different sintering temperatures

射峰与 Cu 衍射峰，Cu 峰尖锐，峰值较高；温度为 900 °C 时，Cu 衍射峰略微向左偏移；而当温度为 940 °C 时，不但 Cu 衍射峰向左微偏移，图谱中还出现了微小的 TiN 衍射峰。这是由于 Ti₂AlN 与 Cu 界面发生反应，部分 Al 元素进入铜晶格形成间隙固溶^[12,13]，导致铜晶面间距略微增大，晶格发生畸变，衍射峰向低角方向偏移；同时，由于部分 Al 原子的缺失，导致 Ti₂AlN 更容易转变为 TiN_x。

图 4 是复合材料的抗拉强度随烧结温度的变化曲线。可以看到，当温度在 840 °C 到 880 °C 之间时，强度随温度的升高缓慢增加，温度高于 880 °C 后，抗拉强度显著提高。这是由于从 840 °C 到 880 °C 这个温度范围，仍处于烧结颈长大阶段^[14]，颗粒之间连接面积增大，材料的致密化程度变大，有利于载荷在基体与增强相之间的传递。这是烧结过程中材料致密化的效果。当温度高于 880 °C 后，增强相 Ti₂AlN 中，由于 Al 原子与 Ti 原子之间结合力较弱，而 Cu 原子的存在会强烈吸引 Al 原子脱离原来的位置，进入 Cu 的晶格形成 Cu(Al)固溶体，少量的 Ti₂AlN 生成 TiN_x^[13]。Cu 与 Ti₂AlN 之间的界面反应形成了一个高强度界面，由原来简单的机械结合变为化学结合。因此，材料的强度迅速得到提高。图中亦给出了未镀铜 Ti₂AlN 的 Ti₂AlN-La₂O₃/Cu 抗拉强度随温度的变化趋势，可以看到镀铜与未镀铜曲线变化趋势是一致的，但相同温度下未镀铜材料的强度值均小于镀铜材料。可见增强相 Ti₂AlN 经过表面改性确实可以提高材料抗拉强度。但是，由于固溶于金属基体里的原子引起金属原子点阵畸变对电子的散射作用比第二相引起的点阵畸变对电子散射作用要强得多^[15]，Cu(Al)固溶体出现会严重影响材料的导电性，如图 5 所示，温度超过 880 °C 时，材料的导电率急剧下降。

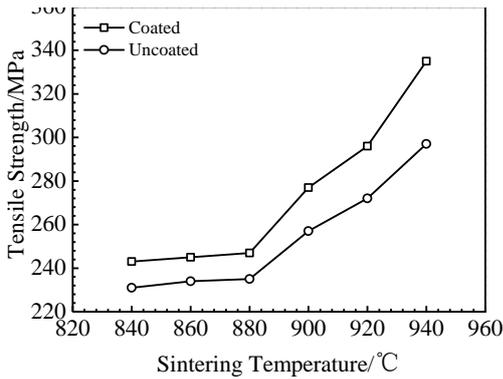


图 4 镀铜与未镀铜 $Ti_2AlN-La_2O_3/Cu$ 复合材料抗拉强度随烧结温度的变化曲线

Fig.4 Variation curves of tensile strength of $Ti_2AlN-La_2O_3/Cu$ composite with and without copper coating with sintering temperature

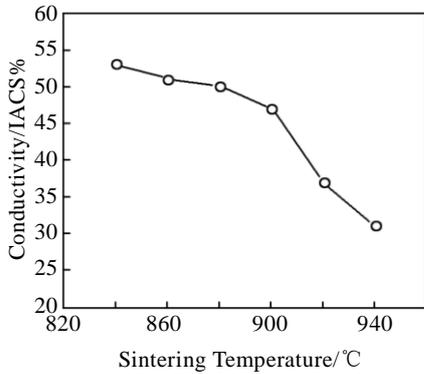


图 5 复合材料 $Ti_2AlN-La_2O_3/Cu$ 导电率随烧结温度变化曲线

Fig.5 Variation curve of electrical conductivity of $Ti_2AlN-La_2O_3/Cu$ composite with sintering temperature

2.3 界面组织与反应分析

图 6 是烧结温度为 940 °C 时 $Ti_2AlN-La_2O_3/Cu$ 复合材料的 TEM 形貌。图 6a 为增强相 Ti_2AlN 与 La_2O_3 在基体中的存在状态。左下角插图为 Ti_2AlN 的选区电子衍射花样, Ti_2AlN 为六方结构, 其晶带轴为 $[1\bar{2}10]$ 。可以看到, 10~20 nm 的 La_2O_3 颗粒弥散分布在铜基体甚至铜晶粒中, 一方面可细化铜晶粒, 另一方面能够有效地帮助基体承载载荷, 起到弥散强化作用。另外可以观察到, Ti_2AlN 颗粒周围存在完整的过渡区 (Ti_2AlN 颗粒周围的浅色区域)。该区域的局部放大如图 6b 所示, 可见基体与增强相之间存在相互融合的现象, 并不是简单的机械啮合, 表明基体与增强相界面结合良好。过渡区宽度约 20 nm, 在过渡区域内存在一定数量的小颗粒相, 经分析, 这些小颗粒相为尺寸 5~10 nm 的铜晶粒, 其晶格取向也与基体不同, 在透射电镜下

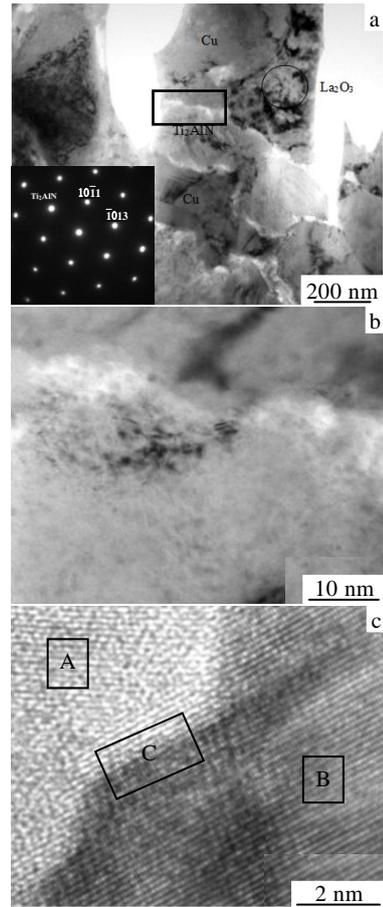


图 6 $Ti_2AlN-La_2O_3/Cu$ 复合材料的 TEM 照片

Fig.6 TEM micrographs of $Ti_2AlN-La_2O_3/Cu$ composites: (a) reinforcement phase, (b) magnifying micrograph of reinforcement phase, and (c) HRTEM image of interfacial bonding

呈现与基体不同的衬度。

图 6c 是界面高分辨照片。经标定, A 区和 B 区分别为 Cu 和 Ti_2AlN 的晶格条纹, 界面 C 区的晶格条纹与 Ti_2AlN 的晶格条纹保持一致, 但只是 Ti_2AlN 晶格条纹的一部分, 另外缺失的一部分便是由于 Al 原子从 Ti_2AlN 晶格中脱出造成的^[13]。脱出的 Al 原子进入铜晶格中形成固溶体, 因此边界的铜的晶格也发生的一定的紊乱。Al 原子的缺失使 Ti_2AlN 进入一种缺陷状态, 只存在部分的晶格条纹。若反应继续进行, 最终 Al 原子将全部脱出, 形成 TiN_x 。这与前述的材料物理性能以及 XRD 分析结果相符合。

3 结 论

1) 将 Ti_2AlN 化学镀铜之后与 La_2O_3 同时作为增强相与基体 Cu 粉混合经热压烧结得到 $Ti_2AlN-La_2O_3/Cu$ 复合材料, Ti_2AlN 与 Cu 界面结合致密, 效果良好。

2) Ti_2AlN 与 Cu 在界面形成了宽度约 20 nm 的过渡区。烧结温度高于 880 °C 后, 发生化学反应, 界面结合方式由物理结合转变为化学结合。优化了增强相与基体之间的界面结合。

3) Al 原子从 Ti_2AlN 中脱出生成的 Cu(Al) 固溶体, 导致 Ti_2AlN 形成缺陷状态最终转化为 TiN_x , 可有效提高材料的强度, 但导电性严重下降。

参考文献 References

- [1] Ruiz-Navas E M, Delgado M L, Trindade B. *Composites A*[J], 2009, 40: 1283
- [2] Farid Akhtar, Syed J A, Khadijah A S *et al. Materials Characterization*[J], 2009, 60: 327
- [3] Barsoum M W. *Progress in Solid State Chemistry*[J], 2000, 28: 201
- [4] Zhou Y C, Sun Z M. *Phys Rev B*[J], 2000, 61: 12 570
- [5] Hug G. *Phys Rev B*[J], 2006, 74: 184 113
- [6] Gao Liqiang(高立强), Zhou Yang(周 洋), Zhai Hongxiang(翟洪祥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与材料工程)[J], 2007, 36(S1): 682
- [7] Ruiz-Navasa E M, Delgado M L. *Composites Part A*[J], 2009, 40: 1283
- [8] Zhou Y C, Gu W L. *Zeitschrift fur Metallkunde*[J], 2004, 95: 50
- [9] Costa F A da, Silva Jr J F da, Silva A G P da *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2008, 26: 207
- [10] Zheng Runguo(郑润国), Zhan Zaiji(战再吉), Wang Wenkui(王文魁). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 247
- [11] Cao Jianling(曹建岭), Xu Qiang(徐 强), Zhu Shizhen(朱时珍). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 171
- [12] Zhang J, Wang G C, He Y M *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 567: 58
- [13] Zhang J, Wang J Y, Zhou Y C. *Acta Mater*[J], 2007, 55: 4381
- [14] Huang Peiyun(黄培云). *The Principle of Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 264
- [15] Wang Run(王 润). *The Physical Properties of Metal Materials*(金属材料物理性能)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 43

Interfacial Reaction and Properties of $\text{Ti}_2\text{AlN-La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ Composite

Wang Wei, Zhan Zaiji, Tang Qi, Yue Wanxiang, Wang Jian, Zhang Dandan

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: A novel Cu based composite was fabricated by powder metallurgy, which was reinforced by Ti_2AlN and La_2O_3 . The study was focused on the $\text{Ti}_2\text{AlN-Cu}$ interfacial reaction and its effect on the properties of $\text{Ti}_2\text{AlN-La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composite. The results indicate that Ti_2AlN particles with a copper coating is effective for interfacial bonding, and a transition zone of 20 nm width forms between Ti_2AlN and Cu matrix. In the range of sintering temperature from 880 °C to 940 °C, a reaction happens between Ti_2AlN and plated copper layer. New substances, Cu(Al) and TiN_x form, which is beneficial to the increasing of tensile strength, but harmful to electrical conductivity. In addition, La_2O_3 nanoparticles disperse in the Cu matrix which also strengthens the composite.

Key words: $\text{Ti}_2\text{AlN-La}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ composite; surface modification; interfacial reaction; physical property

Corresponding author: Zhan Zaiji, Ph. D., Professor, School of National Defense Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, Tel: 0086-335-8074728, E-mail: zjzhan@ysu.edu.cn