复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 1 期 2 月 2009 年
Vol. 26 No. 1 February 2009

文章编号：1000-3851(2009)01-0080-06

电场激活燃烧合成$(TiB_2)_PNi/Ni_3Al/Ni$功能梯度材料

孟庆森*[1]，辛立军[1]，陈少平[1]，Munir Z A[2]

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院，太原 030024；2. 美国加州大学 戴维斯分校，California 95616)

摘 要： 采用电场激活压力辅助合成技术(FAPAS)制备了$(TiB_2)_PNi/(TiB_2)_PNi_3Al/Ni_3Al/Ni$梯度材料，主要研究电场激活燃烧合成过程中电场对材料合成及层界面扩散连接的作用。分析了梯度材料各层的界面微观组织及相组成和材料的硬度分布。结果表明，采用 FAPAS 技术结合机械合金化工艺制备的$(TiB_2)_PNi/(TiB_2)_PNi_3Al/Ni_3Al/Ni$功能梯度材料具有快速、简便和组织均匀密实的特点。梯度材料的陶瓷复合层、Ni_3Al层和 Ni 板的界面区产生成分的互扩散，形成了良好的冶金结合。从 Ni 板到陶瓷复合层的硬度呈梯度分布。

关键词： 电场激活；燃烧合成；Ni_3Al；$(TiB_2)_PNi$；FGMs

中图分类号： TB331 **文献标志码：** A

Synthesis of $(TiB_2)_PNi/Ni_3Al/Ni$ gradient material via field-activated combustion

MENG Qingsen*[1], XIN Lijun[1], CHEN Shaoping[1], Munir Z A[2]

(1. Department of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of California, Davis, California 95616, USA)

Abstract: $(TiB_2)_PNi/(TiB_2)_PNi_3Al/Ni_3Al/Ni$ gradient materials were prepared by mechanical alloying(MA) and field-activated pressure-assisted synthesis (FAPAS). The effects of the electric field to synthesis and diffusion of layers have been investigated. The microstructure and the phase composition of the interfaces and the microhardness of the gradient materials were characterized. The results show that it is feasible for the four-layered gradient materials samples of $(TiB_2)_PNi/(TiB_2)_PNi_3Al/Ni_3Al/Ni$ to be produced by FAPAS process, and that this method is fast, simple and the product is of uniformity. Concentration profiles of elements across the interfaces of the layers show significant inter-diffusion and good metallurgical bonding. The measured microhardness values of the sample increase smoothly from the side of the nickel substrate to the surface layer.

Keywords: field-activated; combustion synthesis; Ni_3Al; $(TiB_2)_PNi$; FGMs

电场激活压力辅助燃烧合成技术(Field-activated pressure-assisted synthesis, FAPAS)利用电场引发粉末的反应，并在合成过程中施加压力，制备高致密化的功能材料。这种方法烧结过程快，烧结温度低[1]，适合于传统烧结方法难以实现的难熔金属间混合物的合成。目前 FAPAS 技术已经被成功应用于 FeAl[2]，$NbAl_3$[3] 等纳米块体材料的制备，但在制备梯度功能材料方面的研究还很少[4-5]。功能梯度材料(Functionally gradient materials, FGMs)是为了缓解异种材料连接时，由于性能的失配在界面处产生的应力。本文中对电场激活燃烧合成$(TiB_2)_PNi/Ni_3Al/Ni$梯度功能材料的工艺及机制进行了研究。

TiB_2 是电导率和热导率都很高的难熔化合物，具有硬度高(HK3250)、断裂韧性优良、热膨胀系数较低、耐腐蚀、液态金属可湿性好等特点。但是 TiB_2 本身质脆，难以单独使用，用于金属基复合材料增强相则可以充分发挥其优势[6-9]。基体金属的选择必须考虑润湿性和性能的要求。文献[10]研究表明，硼化钛与大多数金属的润湿性都不好，致密效果最好的是熔点较低的金属镍和铬。从梯度过渡和润湿性角度考虑，选用以 TiB_2 作为增强相的 Ni

收稿日期： 2008-01-25；**收修改稿日期：** 2008-04-18
基金项目： 国家自然科学基金项目(50671070)，山西省归国留学科学项目(2008-26)
通讯作者： 孟庆森，教授，研究方向为功能材料的制备和异种材料的连接 E-mail: mengqingsen@263.net

基复合材料作为梯度材料的表层。选择Ni_3Al作为过渡层是因为它的热扩散系数与$(TiB_2)_P$Ni和Ni板的系数差别很小，并具很高的蠕变强度和韧性[11]。

燃烧合成前的机械合金化球磨过程不仅可使粉料的粒度减小，晶粒得以细化，同时晶粒的微观应变和内部缺陷增加使粉体处于高能状态，降低了粉料混合物的合成反应温度，提高了反应速度[3, 12-15]。

1 试 验

1.1 试验材料

试验所用原料硼化钛粉的粒度为－325目，镍粉和铝粉粒度均为1～5 μm，纯度99.9%。所有粉末由Ward Hill，MA提供。镍板厚度为1 mm，含Ni量为99.99%。

反应坯料设计为4层，第1层是为镍板，第2层是镍/铝混合物，摩尔比为3∶1，第3层是30% TiB_2＋65%Ni＋5%Al(质量分数)的混合物，第4层是30%TiB_2＋70%Ni(质量分数)的混合物；将3层混合粉末分别球磨1～2 h和5～8 h后，依次冷压成相对密度为60%，直径为18.9 mm，厚度分别为0.5、0.5、0.3 mm的毛坯，并按照图1顺序装配于FAPAS反应炉的石墨模具中。装置示意图见图2。

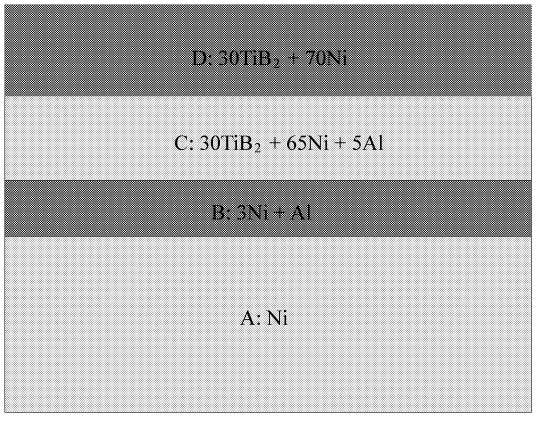


图1 反应物块示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reactant layers

1.2 试验方法及过程

燃烧合成在压力为70 MPa，交流电压5～8 V，真空度为0.01～0.02 Pa的环境下进行，实验过程中参数变化曲线如图3所示。

试样温度在5 min内达到1100～1400℃并保温7～10 min，然后降温到850℃并保温5 min，然后

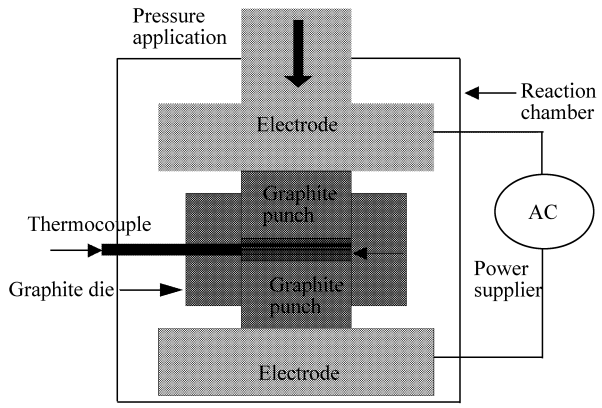


图2 反应装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the FAPAS apparatus

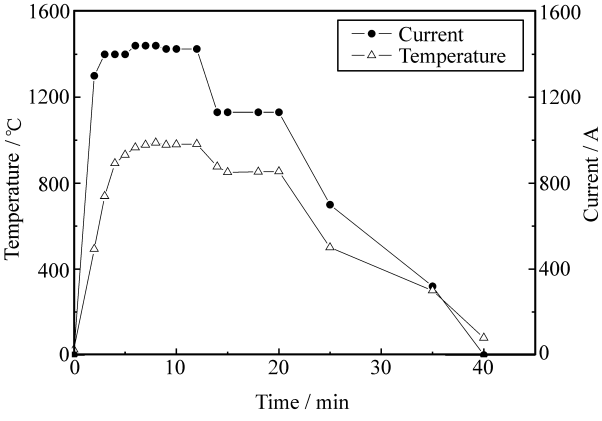


图3 试验参数变化示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the trend of parameter

以冷却速度70、20和40℃/min分别降到500、300和80℃。

从合成材料的试件上切取横截面试样，分别采用扫描电镜(SEM，FEI XL30－SFEG)及EDS，光镜(NIKON 6 V)和XRD(XRD，RIGAKU，40 kV，100 mA)分析微观组织和相组成，采用M－400－H1型显微硬度计分析各层的硬度分布。

2 试验结果及分析

2.1 梯度结构分析

图4为试样横截面的整体形貌，从下向上依次为A：Ni板；B：Ni_3Al；C：(Ni＋Ni_3Al)基复合材料；D：Ni基复合材料。从图4可见各层连接紧密，过渡结合良好，材料形成均匀的结合体。

试样截面的硬度测试如图5所示。试样的努氏硬度在从Ni金属一侧表面到金属陶瓷一侧在2 mm厚度方向上逐渐增大，从HK360增至HK3500。

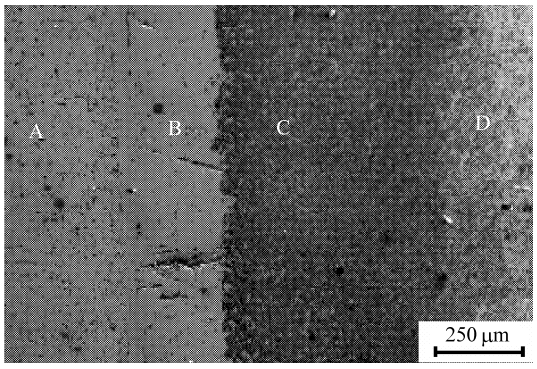


图 4　试样梯度结构

Fig. 4　Gradient structure of the sample

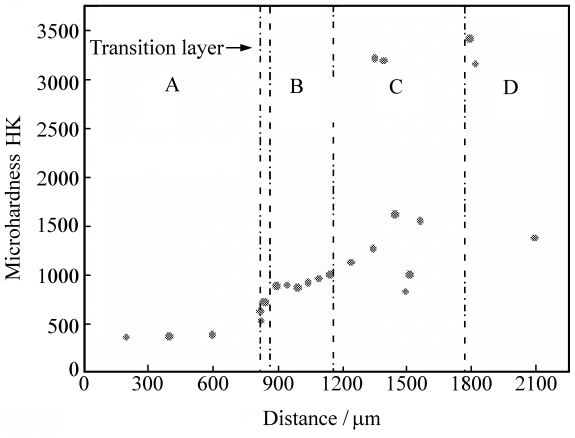


图 5　显微硬度曲线

Fig. 5　Microhardness distribution across the sample

金属陶瓷层的硬度值分布与 TiB_2 颗粒分布密度相关。

2.2　各层微观结构分析

2.2.1　镍铝金属间化合物层微观组织分析

B 区镍铝金属间化合物层的微观组织及 XRD 分析结果见图 6。图 6(a)可以看出该区域由细小均匀的等轴晶组成，平均晶粒尺寸为 7 μm。对该区进行进一步的 XRD 分析(图 6(b))，结果表明，镍粉与铝粉经燃烧反应后产物为单一的相，没有发现残余的镍粉、铝粉及其他中间镍铝金属间化合物，说明镍粉和铝粉发生了充分反应。

Ni_3Al 相的快速合成主要得益于合成前的机械合金化储能和合成过程中的焦耳热及镍铝自身反应释放出的化学热。机械合金化球磨过程中，粉末颗粒通过不断的碰撞和搅拌得以充分混合，同时在冲击、剪切、摩擦和压缩等多种力的作用下，粉末原子间相互扩散并产生固态反应形成弥散分布的超细合金粉末，降低扩散能，增加系统机械储能[12-13]，有利于镍粉和铝粉反应的进行。

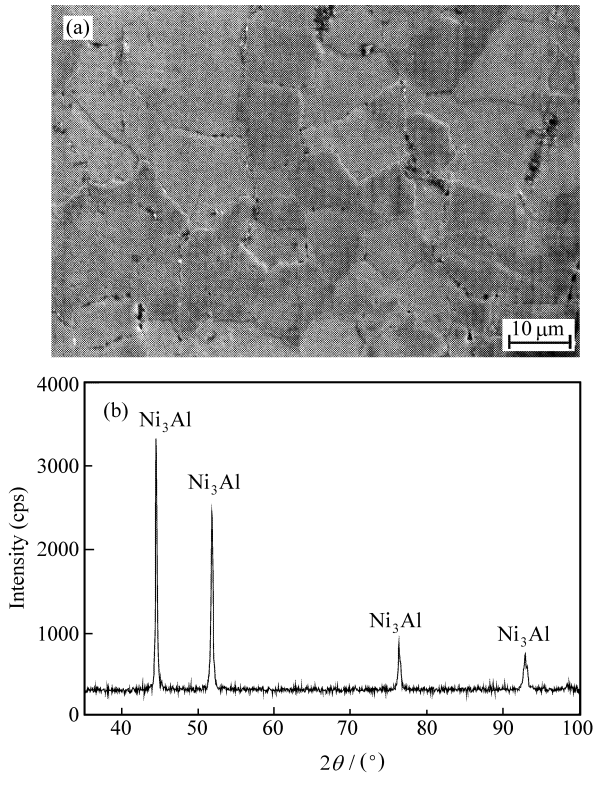


图 6　Ni_3Al 层微观结构和 XRD 分析结果

Fig. 6　Microstructure and XRD analysis results of the layer Ni_3Al

燃烧合成反应过程首先由熔化铝引发。反应初期，试样的导电性较低，电流主要在石墨模具产生焦耳热[16]，试样局部加热到高温后，引发 Al/Ni 产生放热反应：

$$3Al + 2Ni = Ni_2Al_3 \quad (1)$$

$$Ni_2Al_3 + Ni = 3NiAl \quad (2)$$

$$NiAl + 2Ni = Ni_3Al + Q \quad (3)$$

由于 Ni 在富 Ni 相中的扩散速度快于 Al，因此 Ni 会在 NiAl 相中不断富集，超过溶解度后形成 Ni_3Al 析出。Ni 和 Al 之间的反应属于强放热反应，急剧增加的化学热进一步促进反应速度及完全性。由于反应过程迅速，晶粒来不及长大，形成了均匀细小的 Ni_3Al 相。

2.2.2　$(TiB_2)_P(Ni+Ni_3Al)$复合层微观组织分析

图 7 为$(TiB_2)_P(Ni+Ni_3Al)$复合层(C)的微观结构和 XRD 分析结果。图 7(a)中深色区域为 TiB_2，浅色区域为 Ni，浅色颗粒区域为 Ni 和 Ni_3Al 的混合物，其 XRD 分析结果见图 7(b)。从图 7 可以看出，TiB_2 颗粒比较均匀地弥散分布于(Ni+Ni_3Al)基体中，且与基体金属结合良好，没有空隙和裂纹。

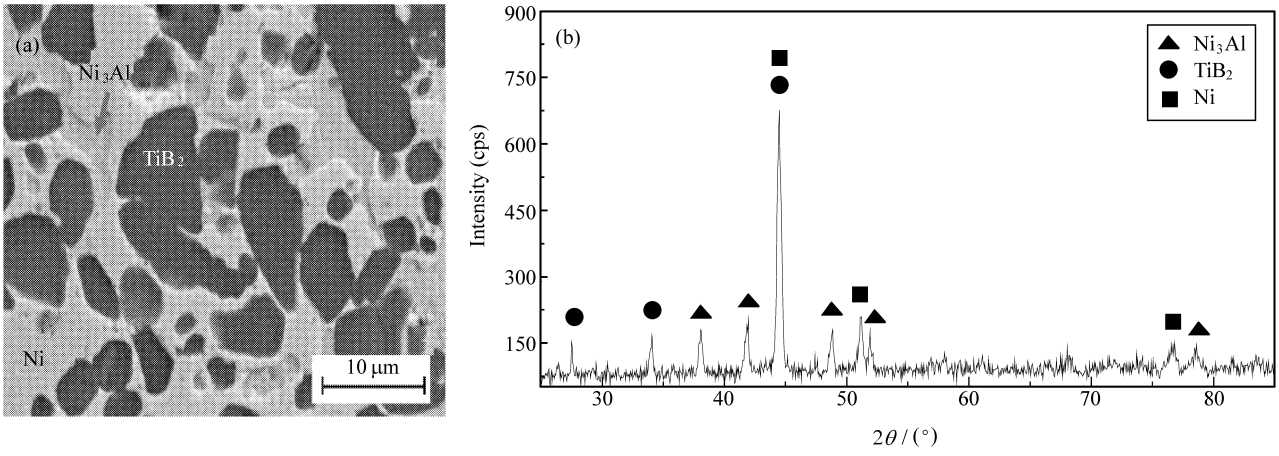


图 7 $(TiB_2)_P(Ni+Ni_3Al)$复合层的微观结构和 XRD 分析结果

Fig. 7 Microstructure and XRD analysis of the layer$(TiB_2)_P(Ni+Ni_3Al)$

在 B、C 层焦耳热和化学热的共同作用下，多余的液相镍通过毛细作用迅速包裹硼化钛颗粒，促进颗粒表面反应和 $(TiB_2)_P(Ni+Ni_3Al)$复合层的形成。在外加压力的辅助作用下，提高生成物的致密度。从图中可以看到，硼化钛作为增强相与基体 Ni 和 Ni_3Al 实现了充分结合。

2.3 界面结构分析

2.3.1 A 层与 B 层连接界面

A 层 Ni 板与 B 层 Ni_3Al 之间的连接界面结构的 SEM 和 EDX 分析见图 8，从图 8 可以看到，A 层和 B 层之间结合良好，中间形成一宽约 10 μm 的过渡层。A 层与过渡层的结合处呈现波浪形，这说明在整个合成过程中，镍板发生了部分熔化，该热量主要来自于焦耳热和反应化学热。从界面形貌可以预测，当镍粉与铝粉的反应被触发后，反应波稳定地向镍板一侧进行蔓延，熔化的镍板表面与镍铝合金的界面处由于化学成分不同产生的化学位梯度有助于促进界面元素交互扩散。

图 9 是过渡层厚度随温度和电流的变化曲线。从图 9 可以看出，电流增大使合成温度升高，过渡层变宽。根据公式

$$J_i = -\frac{D_i C_i}{RT}\left[\frac{RT\partial \ln C_i}{\partial x} + Fz^* e\right]$$

(J_i 是物质扩散通量；D_i 是物质扩散率；C_i 是物质浓度；F 是法拉第常数；z^* 是扩散有效电荷；e 是电荷量；R 是气体常数；T 是温度)可知，通过施加

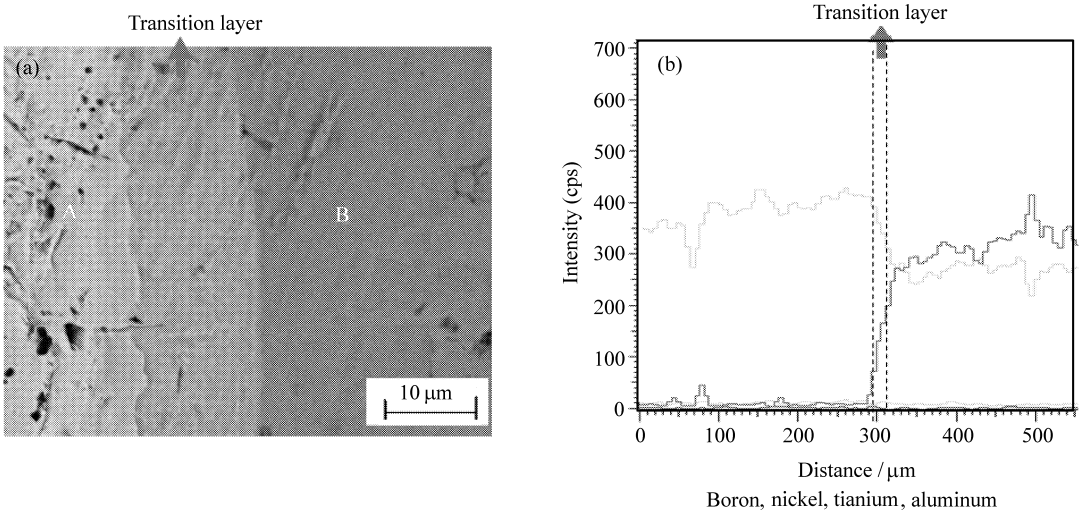


图 8 Ni 板与 Ni_3Al 界面的 SEM 分析

Fig. 8 Microstructure and SEM analysis of the interface of A/B

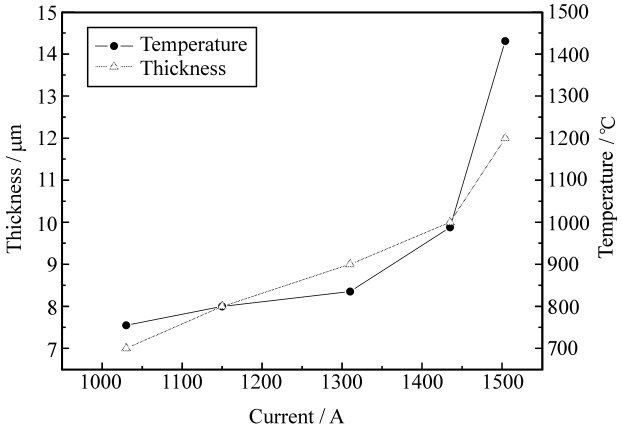


图 9　过渡层厚度和温度随电流的变化曲线

Fig. 9　Relation curves of thickness of translation layer and temperature vs current

电场，不仅使反应界面的原子或离子的能量增大，还提高了颗粒内的非平衡空位浓度，降低了 Ni 和 Al 的扩散势垒，使得激活能 Q 降低，有助于原子扩散[17-19]。

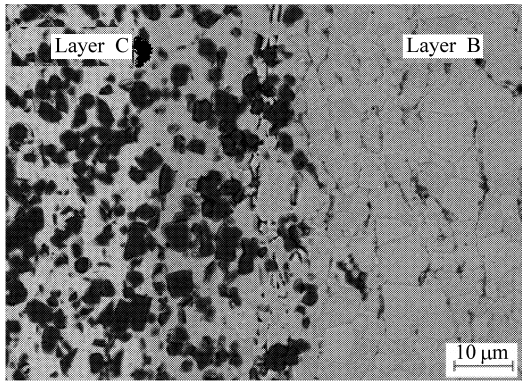
电场产生的焦耳热使模具和试样整体温度升高，也促进了界面的原子扩散迁移[20-22]，从而在 A/B 界面形成富镍过渡层。过渡层的形成是 Ni_3Al 层与镍板和镍基复合材料连接的关键所在。

此外，施加压力，也可以提高烧结驱动力从而降低烧结温度，有效抑制颗粒粗大[19, 23]。

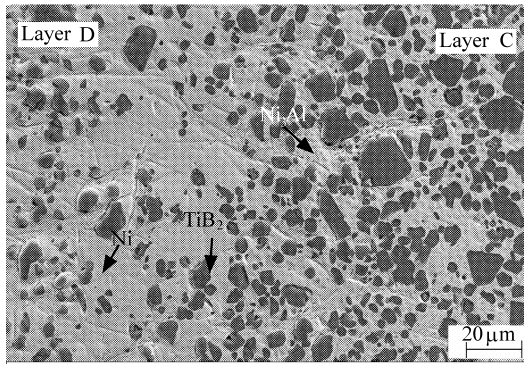
2.3.2　$Ni_3Al/(TiB_2)_P(Ni+Ni_3Al)/(TiB_2)_PNi$ 的连接界面

图 10(a)为 Ni_3Al 层与 $(TiB_2)_P(Ni+Ni_3Al)$ 层界面的微观结构 SEM 分析，可以看出，在压力的作用下，B、C 两层发生交互位移，并在燃烧反应过程通过烧结形成良好的结合。

图 10(b)为 C 层与 D 层的连接界面。可以看出，两层内的 Ni 对 TiB_2 均有良好的润湿，金属 Ni 相形成骨架结构将陶瓷颗粒紧密地包裹起来，组成了致密的复合材料。两层界面没有明显的分隔界线。



(a) Interface of layer B and layer C



(b) Interface of layer C and layer D

图 10　连接界面的微观结构

Fig. 10　Microstructure of the interface of layers

3　结　论

(1) 采用 FAPAS 技术并结合机械合金化制备的 $(TiB_2)_PNi$ /$(TiB_2)_PNi_3Al$ /Ni_3Al/Ni 四层功能梯度材料具有快速、简便和组织均匀密实的特点。合成的梯度材料具有成分和力学性能梯度分布的特征。

(2) FAPAS 过程中，Ni/Al 粉末在自身反应化学热和电场焦耳热的共同作用下，反应充分，生成均匀细小的单相 Ni_3Al。平均晶粒尺寸 7 um。

(3) 电场有助于原子扩散。在电场作用下，梯度材料的陶瓷复合层、Ni_3Al 层、Ni 板间形成了良好的冶金结合，界面处存在成分的相互扩散。Ni 板和 Ni_3Al 过渡层厚度达到 10 um。

致　谢：该项研究工作得到美国加州大学 Munir 实验室的热情帮助，在此表示衷心感谢。

参考文献：

[1] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method [J]. Mater Sci, 2006, 41: 763-777.

[2] Bernard F, Charlot F, Gaffet E, Munir Z A. Synthesize and densify nanostructured ceramic, intermetallic and composite materials [J]. Am Ceram Soc, 2001, 84: 910.

[3] Gauthier V, Bernard F, Gaffet E, Munir Z A, Larpin J P. Synthesis of nanocrystalline $NbAl_3$ by mechanical and field activation [J]. Intermetallics, 2001, 9(7): 571-580.

[4] 申艳丽，孟庆森，Munir Z A，辛立军. FASHS 技术制备 TiB_2+

Ni/ Ni_3Al/ 405不锈钢梯度材料[J]. 焊接学报，28(8)：25-32.

[5] Meng Q S，Chen S P，Xin L J. Synthesis and characterization of TiB_2-Ni-Ni_3Al-405 steel graded material by field-activated combustion，key materials [C]// The Proceedings of First China Inter Conf on High-Performance Ceramics. Changsha：[s. n.]，2007.

[6] Cathleen M. Titanium diboride [J]. Am Ceram Soc Bull，1994，77(6)：136-137.

[7] Zhang Dongfang. 二硼化钛(TiB_2)——一种新型的极具开发应用前景的陶瓷原料[J]. 粉末冶金技术，1995，13(1)：35-35.

[8] 向军辉，肖汉宁. TiB_2材料的研究现状及其应用[J]. 陶瓷工程，1995，29(4)：40-44.

[9] 王晓峰，王惜宝. TiB_2金属陶瓷及其涂层制备技术的研究进展[J]. 材料保护. 2002，35(12)：5-7.

[10] Hoke Darren A，Meyers Marc A. Consolidation of combustion-synthesized titanium diboride-based materials [J]. Am Ceram Soc，1995，78(2)：375-381.

[11] 郭建亭. 有序金属间化合物镍铝合金[M]. 北京：科学出版社，2003：559-569.

[12] 刘新宽，马明亮，席生歧. 机械力活化合成机制研究[J]. 稀有金属材料与工程，29(6)：382-385.

[13] 严红革，陈振华. 反应球磨技术原理及其在材料制备中的应用[J]. 功能材料，1997，28(1)：15-18.

[14] Sheibani S，Heshmati-Manesh S，Ataie A. Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase [J]. Journal of Alloys and Compounds，2008，450(1/2)：421-425.

[15] Meng Jie，Jia Chengchang，He Qing. Effect of mechanical alloying on the structure and property of Ni_3Al fabricated by hot pressing [J]. Materials Science and Compounds，2006，421(1/2)：200-203.

[16] Munir Z A，Umberto R. Self-propagating exothermic reactions：The synthesis of high-temperature materials by combustion [J]. Materials Science Reports，1989(3)：277-365.

[17] Zhao J F，Unuvar C，Anselmi-Tamburini U，Munir Z A. Kinetics of current-enhanced dissolution of nickel in liquid aluminum [J]. Acta Materialia，2007，55(16)：5592-5600.

[18] Braunovi C M. Intermetallic compounds at aluminum-to-copper electrical interfaces：Effect of temperature and electric current [J]. Transactions on Components，Packaging，and Manufacturing Technology Part A，17(1). 78-85.

[19] 戚正风. 固态金属中的扩散与相变[M]. 北京：机械工业出版社，1998.

[20] Munir Z A. The effect of external electric fields on the nature and properties of materials synthesized by self-propagating combustion [J]. Materials Science and Engineering A，2000，287：125-137.

[21] Garay J E，Anselmi-Tamburini U，Munir Z A. Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects [J]. Acta Materialia，2003，51(15)：4487-4495.

[22] Munir Z A，Anselmi-Tamburini U. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials：A review of the spark plasma sintering method [J]. J Mater Sci 2006，41(3)：763-777.

[23] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京：冶金工业出版社，2007.