

电场激活辅助 $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$ 与金属的 反应扩散连接及界面结构分析

程慧玲¹, 孟庆森^{1,2}, 胡利方¹, 陈少平¹, 雷 煜¹

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 青岛滨海学院, 山东 青岛 266555)

摘要: 采用 FAPAS 烧结工艺原位合成了 $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$ 复合材料, 并分别同步实现了与金属 Nb 和 Mo 的扩散连接。利用 XRD、SEM 和 EDS 等手段对连接界面扩散层的相组成、微观形貌和元素分布特征进行了分析; 探讨了在电场、温度场、压力场多物理场耦合条件下的扩散层形成机制及扩散连接过程。结果表明, $\text{AlMgB}_{14}\text{-30%}$ (质量分数) TiB_2 复合材料与金属 Nb 和 Mo 可以实现同步合成和扩散连接, 形成宽 170~180 μm 的均匀致密的扩散连接层; TiB_2 在烧结过程中富集于连接界面, 并与金属反应生成金属间化合物; 硼元素在浓度梯度作用下的连续扩散和金属间化合物的形成是扩散连接的主要机制。

关键词: FAPAS; $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$; 金属; 连接; 界面

中图分类号: TM27

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)07-1746-04

近十几年来, 基于 B_{12} 二十面体的 AlMgB_{14} 超硬材料引起了人们广泛的关注。Cook 等人^[1]发现 AlMgB_{14} 块体的显微硬度高达 35 GPa, 在添加了第二相后硬度进一步提高 (46 GPa, 添加 30% TiB_2 , 质量分数), 接近立方氮化硼的硬度。 AlMgB_{14} 及其复合材料不仅具有高硬度^[1]和优良的耐磨性能^[2], 与传统的超硬材料金刚石和立方氮化硼相比, 还具有化学稳定性高^[3]、密度小^[1]、成本低^[4]等优点, 在工业加工、研磨料、耐磨涂层及航空航天关键零部件等领域具有广阔的应用前景。

金属 Nb、Mo 具有熔点高、韧性好、耐腐蚀、膨胀系数小等优点, 适用于特殊苛刻的服役环境, 被广泛应用于与 Al_2O_3 、 Si_3N_4 等陶瓷的连接^[5-10]。制备 $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$ 复合材料与 Nb、Mo 金属的复合构件, 可以将陶瓷材料的硬度优势与金属材料的韧性优势相结合, 充分发挥 AlMgB_{14} 超硬材料的优异性能并拓宽其应用范围。

电场激活压力辅助燃烧合成 (Field-Activated and Pressure-Assisted Synthesis, FAPAS) 是在多物理场耦合条件下的新材料合成新技术^[11]。与其它合成方法相比, FAPAS 具有升温速度快, 烧结温度低, 烧结时间短, 产物组织细小均匀, 可得到高致密度材料等优点。

本研究用 FAPAS 法实现了 $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$ 复合材料的合成和与 Nb、Mo 金属板的同步扩散连接, 分析了连接界面的微观结构, 深入探讨了在多物理场耦合条件下 $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$ 复合陶瓷/金属的界面反应特征及扩散连接机制, 提高了 AlMgB_{14} 材料的使用性能及其应用价值。

1 实 验

原材料为 Al 粉 (99.95%, 10~30 μm , 成都华睿金属材料有限公司)、Mg 粉 (99.99%, 50~70 μm , 上海晶纯实业有限公司)、B 粉 (99%, 15~60 μm , 上海晶纯实业有限公司)、 TiB_2 粉 (98%, 4~8 μm , 上海晶纯实业有限公司)、Nb 板 (Nb1)、Mo 板 (Mo1) (ϕ 20 mm, 厚度 1.5 mm)。

实验前对金属 Nb 板、Mo 板进行抛光和超声清洗。将 Al 粉、Mg 粉、B 粉按照 1:1:14 的摩尔比例配制, 再加入 30% (质量分数, 下同) TiB_2 粉置于行星式球磨机 (DQM-0.4L) 中进行混合, 球磨时间 10 h, 球料比 10:1, 转速 200 r/min。将金属板和混合后的粉体依次放入 ϕ 20 mm 的石墨模具中, 预压后放入 FAPAS 炉中烧结, 烧结温度 1400 $^\circ\text{C}$, 烧结压力 50 MPa。整个制粉过程在氩气气氛保护的手套箱中进行, FAPAS 装置

收稿日期: 2014-07-25

基金项目: 国家自然科学基金 (50975190, 51101111); 山西省青年科学研究基金 (2011021022-3)

作者简介: 程慧玲, 女, 1988 年生, 硕士生, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6018254, E-mail: chenghuiling1988@163.com

及其工作原理图见图 1。

分别采用 X 射线衍射仪 (XRD, 美国 KEVEX SIGMA, TD-3000, Cu 靶, 扫描速度 0.05 %s)、扫描电子显微镜 (SEM, 日本, JEOL, JSM-6390)、能量色散 X 射线光谱仪 (EDS, 牛津) 分析了扩散层的相组成、微观形貌和元素分布特征。

2 结果和讨论

2.1 AlMgB₁₄-TiB₂ 复合材料的合成

图 2 为 AlMgB₁₄-TiB₂ 复合陶瓷层显微结构的 SEM 形貌。表 1 为相应区域的 EDS 分析结果。结合 EDS 分析可知, 图 2 中深色相 (2 区) 含 Al、Mg、B 元素, 为单相 AlMgB₁₄; 灰色相 (1 区) 含 Ti、B 元素, 为 TiB₂ 增强颗粒。从图中可以看出, TiB₂ 较均匀地分布在致密的 AlMgB₁₄ 基体中, 与基体形成不连续的强化相复合物, 无裂纹、气孔等缺陷。图 3 为 AlMgB₁₄-30%TiB₂ 复合材料的 XRD 图谱, 显示样品内主要含 AlMgB₁₄、TiB₂ 两相。其中 TiB₂ 相的衍射峰显著, 这与其所具有的高电子密度有关。

表 1 图 2 相应区域的平均化学组成

Table 1 Average chemical composition of label area in Fig.2 measured by EDS (wt%)

Point	Element				Corresponding phase
	Al	Mg	B	Ti	
1	-	-	26.14	73.86	TiB ₂
2	8.68	13.54	75.14	2.64	AlMgB ₁₄

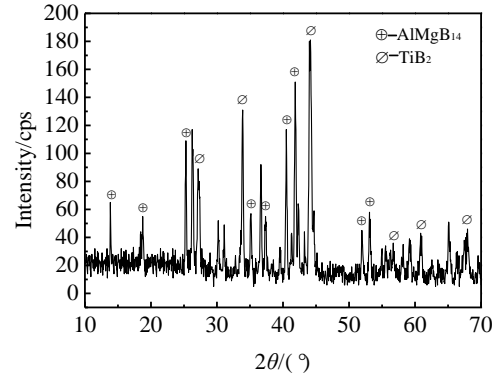


图 3 AlMgB₁₄-TiB₂ 复合材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of AlMgB₁₄-TiB₂ composites

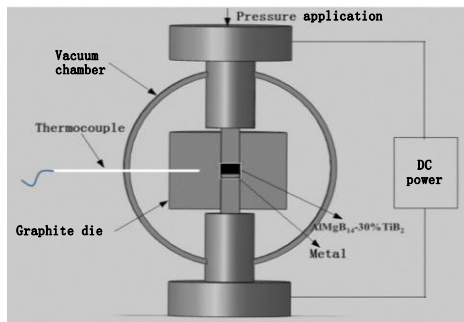


图 1 FAPAS 工作原理图

Fig.1 Schematic diagram of FAPAS apparatus

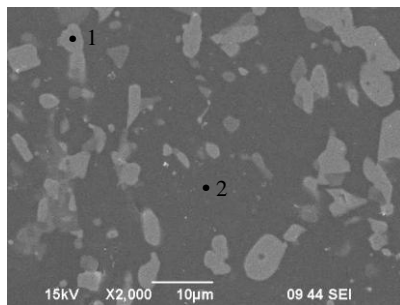


图 2 AlMgB₁₄-30%TiB₂ 复合材料的微观形貌

Fig.2 Microstructure of AlMgB₁₄-30%TiB₂ composites

2.2 AlMgB₁₄-30%TiB₂ 与金属的连接界面

图 4 为 AlMgB₁₄-30wt%TiB₂ 复合材料与 Nb 板的扩散连接界面微观形貌。表 2 为相应区域 EDS 分析。

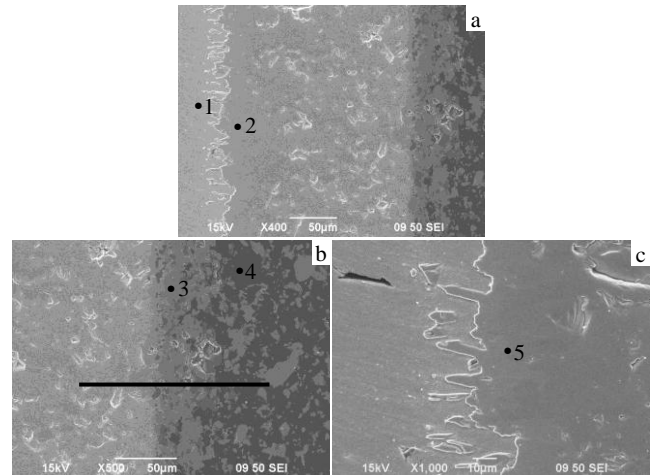


图 4 AlMgB₁₄-30%TiB₂ 复合材料与铌板的扩散层微观形貌

Fig.4 Microstructure of diffusion layer between AlMgB₁₄-30%TiB₂ composites and Nb: (a) overall morphology, (b) diffusion layer next to AlMgB₁₄-30%TiB₂ composites, and (c) diffusion layer next to Nb

从图 4a 中可以看出, 在 FAPAS 的温度场、电场和压力场协同作用下实现了 AlMgB₁₄-TiB₂ 复合材料的烧结致密化及其与金属铌的同步扩散连接, 形成了均匀的宽约 176 µm 的扩散层, 各层连接紧密且界面清晰良好。从左向右依次为 Nb、Nb-B 金属间化合物、AlMgB₁₄-TiB₂ 复合材料。扩散层中 2 和 5 区均形成了 B-Nb 化合物, 含有约 20% (质量分数) 的 B 和约 80%

表 2 图 4 中 EDS 测得的扩散层平均化学组成
Table 2 Average chemical composition of diffusion layer measured by EDS in Fig.4 (ω/%)

Point	Element					Possible phase
	Al	Mg	B	Ti	Nb	
1	-	-	-	-	100.00	Nb
2	-	-	20.49	-	79.51	B ₂ Nb
3	-	-	27.80	72.20	-	TiB ₂
4	8.65	13.70	77.65	-	-	AlMgB ₁₄
5	-	-	19.24	-	80.76	B ₂ Nb

(质量分数)的 Nb，初步判定形成了 B₂Nb 金属间化合物。图 4b 显示 AlMgB₁₄-TiB₂ 陶瓷靠近扩散层的一侧有大量的 TiB₂ 在界面聚集。这是因为，在反应初期，部分 B 扩散至 Nb 基体形成 B₂Nb，而 B₂Nb 与 TiB₂ 具有相同的晶体结构 (Hexagonal, P6/mm) 和相似的晶格常数，二者之间具有一定的固溶度^[12]，从而导致 TiB₂ 不断向界面处富集。本工作前期研究表明，在 AlMgB₁₄ 基体中添加 TiB₂ 增强相，复合材料的硬度和断裂韧性都能得到显著提高^[13]。本实验中该 TiB₂ 富集层的出现对界面连接强度和复合材料的性能具有积极的影响。图 4c 为铌板与扩散层相接处微观结构，结合处呈锯齿形貌，反映了硼元素从富硼区域向低硼区域的扩散趋势。

图 5 为图 4b 中直线标注区域的 EDS 线扫描结果，界面处各元素均呈梯度分布。从图中可以看出，从左向右，Nb 元素逐渐降低，Ti 元素逐渐升高。在扩散连接层与陶瓷基体接触区域，同时存在有 Ti 元素与 Nb 元素。金属化合物的形成以及硼元素在浓度梯度作用下从陶瓷层向金属基板的不断扩散，是实现 AlMgB₁₄-30%TiB₂ 复合材料与铌板的扩散连接的主要机制。

图 6 为 AlMgB₁₄ 复合材料与钼板的扩散层微观形貌。从图中可以看出，金属钼板与陶瓷基体扩散连接

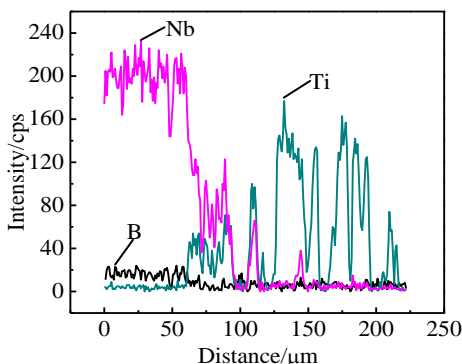


图 5 图 4b 中 AlMgB₁₄-TiB₂ 复合材料与 Nb 连接区的 Nb、Ti、B 元素分布 (EDS 线扫描)

Fig.5 EDS line scanning results of Nb, Ti and B in diffusion bonding area between AlMgB₁₄-TiB₂ and Nb in Fig.4b

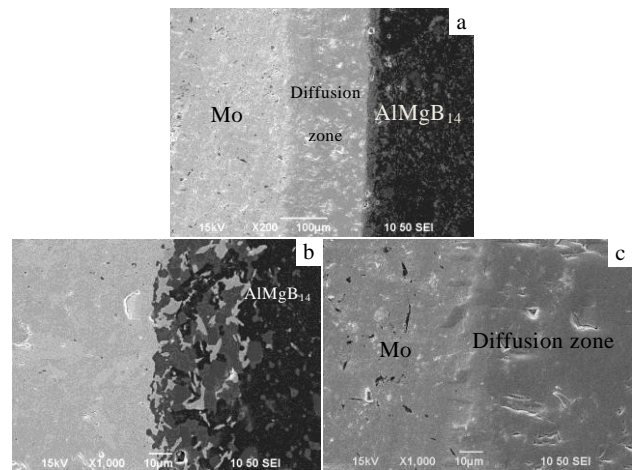


图 6 AlMgB₁₄ 复合材料与钼板的扩散连接区微观形貌
Fig.6 Microstructure of diffusion layer between AlMgB₁₄ composites and Mo: (a) overall morphology, (b) diffusion layer next to AlMgB₁₄ composites, and (c) diffusion layer next to Mo

形成了宽约 170 μm 的扩散连接层，扩散层与陶瓷基体结合处有大量块状物聚集，扩散层与金属结合处可见明显的锯齿状波纹，显示出硼元素自右向左的扩散趋势。扩散连接趋势与 Nb 大致相同。

结果表明，在实验条件下 AlMgB₁₄-30%TiB₂ 复合材料与金属 Nb、Mo 可以实现良好的扩散连接，形成宽 170~180 μm 的均匀致密的扩散连接层。硼元素在浓度梯度作用下从富硼区域向低硼区域的不断扩散以及金属间化合物的形成，是扩散连接的主要机制。

3 结 论

1) 采用 FAPAS 烧结法制备了 AlMgB₁₄-30%TiB₂ 复合材料，并实现了与金属 Nb、Mo 板的同步扩散连接；TiB₂ 在 AlMgB₁₄ 基体中均匀分布，无裂纹、气孔等缺陷。

2) AlMgB₁₄-30%TiB₂ 与金属 Nb、Mo 板的扩散连接，形成了宽 170~180 μm 的扩散层，各层连接紧密且界面清晰良好；TiB₂ 颗粒在界面处富集，并与 Nb 反应形成金属间化合物；各元素呈梯度分布，硼元素从富硼区向低硼区扩散，产生锯齿状形貌。

3) 硼元素在浓度梯度作用下从富 B 区域向金属区域的不断扩散以及金属间化合物的形成，是短时间内实现 AlMgB₁₄-30%TiB₂ 复合材料与金属 Nb、Mo 扩散连接的主要机制。

参考文献 References

[1] Cook B, Harringa J, Lewis T *et al. Scripta Materialia*[J], 2000,

- 42(6): 597
- [2] Cook B, Peters J, Harringa J *et al.* *Wear*[J], 2011, 271(5): 640
- [3] Bhat D G, Bedekar V A, Batzer S A. *Machining Science and Technology*[J], 2004, 8(3): 341
- [4] Lewis T, Cook B, Harringa J *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2003, 351(1): 117
- [5] Flores J G, Cervantes J, Lemus-Ruiz J. *Advanced Structural Materials Symposium of the Annual Congress of the Mexican Academy of Materials Science 2004*[C]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2006: 99
- [6] Chen Zhe(陈哲), Yan Youwei(严有为). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 484
- [7] Liu Guiwu(刘桂武), Wang Zhigang(王志刚), Qiao Guanjun(乔冠军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(8): 1394
- [8] Zhang Jiangfeng(张江峰). *World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2007(2): 59
- [9] Zhang Xiao(张笑), Lü Lingtao(吕令涛), Yang Jianfeng(杨建锋) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 145
- [10] Zhu Aihui(朱爱辉), Wang Kuaisheng(王快社), Zhang Bing(张兵). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2006, 30(5): 8
- [11] Liu W, Miao Y, Meng Q S *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2013, 29(1): 77
- [12] Wang Hao(王皓), Wang Weimin(王为民), Gu Ping(辜萍) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2002, 17(4): 703
- [13] Liu Wen(刘雯), Miao Yang(苗洋), Chen Shaoping(陈少平) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2013, 28(4): 371

Reactive Diffusion Bonding of AlMgB₁₄-TiB₂ to Metal by FAPAS and Interfacial Structure Analysis

Cheng Huiling¹, Meng Qingsen^{1,2}, Hu Lifang¹, Chen Shaoping¹, Lei Yu¹

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Qingdao Binhai University, Qingdao 266555, China)

Abstract: The in-situ synthesis of AlMgB₁₄-TiB₂ composite and its simultaneous diffusion bonding to Nb and Mo were achieved by FAPAS sintering process. XRD, SEM and EDS were used to analyze the phase composition, microstructure and elements distribution characteristics in the joint interface; the formation mechanism of diffusion layer and the process of diffusion bonding under multi-physics coupling condition (electric field, temperature field and pressure field) were discussed. Results indicate that the simultaneous synthesis and diffusion bonding of AlMgB₁₄-30 wt%TiB₂ composites to Nb and Mo could be realized, forming uniform and dense diffusion layers with an average width of about 170~180 μm; TiB₂ particles gather in the joint interface during the sintering process and react with the metal to form intermetallic compounds; the continuous diffusion of boron element driven by concentration gradient and the formation of intermetallic compounds are the main mechanisms in diffusion bonding.

Key words: FAPAS; AlMgB₁₄-TiB₂; Mo; Nb; diffusion bonding; interface

Corresponding author: Meng Qingsen, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018254, E-mail: mengqingsen@tyut.edu.cn