

## FAPAS 制备以微晶 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 为中间层的 金属基功能梯度材料

陈少平, 刘泽峰, 张楠, 薛鹏飞, 孟庆森

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

**摘要:** 采用电场激活压力辅助燃烧合成工艺(FAPAS)制备 $(\text{TiB}_2)_p\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Al}/\text{M}$  功能梯度材料。研究电场作用下 $\text{Ni}_3\text{Al}$  的原位燃烧合成及其与金属和复合材料层 $(\text{TiB}_2)_p\text{Ni}$  的同步扩散连接机理, 探讨电场对 $\text{Ni}_3\text{Al}$  与不同金属扩散连接界面结构和冶金特征的影响, 并对梯度材料的界面微观组织、相组成和力学性能进行表征。结果表明: 在外加电场和应力场的作用下, 镍粉和铝粉发生剧烈反应生成细小致密的 $\text{Ni}_3\text{Al}$  金属间化合物, 产生的化学热有助于促进界面物质迁移, 这是形成连接的关键; 梯度材料的各层之间完全连接, 抗热冲击性能良好, 断面微观硬度呈梯度分布。

**关键词:** 功能梯度材料; 复合材料;  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ; 扩散连接; 电场激活

中图分类号: TB331

文献标志码: A

## Functionally graded materials based on metallic substrate with media layer of fine $\text{Ni}_3\text{Al}$ prepared by FAPAS

CHEN Shao-ping, LIU Ze-feng, ZHANG Nan, XUE Peng-fei, MENG Qing-sen

(College of Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Functionally graded materials (FGMs) of  $(\text{TiB}_2)_p\text{Ni}/\text{Ni}_3\text{Al}/\text{metals}$  were prepared by field-activated and pressure-assisted synthesis process (FAPAS). The in-situ synthesis of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  and its bonding with metallic substrate and composites of  $(\text{TiB}_2)_p\text{Ni}$  respectively were investigated under the action of electric field, and the effect of the electric field on the interface between  $\text{Ni}_3\text{Al}$  and different metals was further discussed. The microstructure, phase composition of the interfaces and mechanical properties of FGMs were characterized. The results show that, under the action of the electric field and pressure, the Ni powder reacts with Al powder, thus fine and compact product of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  forms. The heat produced by the reaction is one of the key factors of bonding that promotes the diffusion of atoms across the interface. The FGMs have excellent thermal shock resistance and gradient distribution in micro-hardness across the section due to the metallurgical bonding between the layers during FAPAS process.

**Key words:** functionally graded materials (FGMs); composite;  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ; diffusion bonding; field activation

功能梯度材料作为一种新型复合材料, 因其组织、成分和结构在几何空间上可以自由变化, 从而在特殊的服役环境下表现出比普通均质材料更为优异的性能, 有望在航空航天、光学、电子、医学和生物工程等领域得到广泛应用。目前用于制备功能梯度材料的工艺已有多种, 如气相沉积、涂敷、粉末冶金、激光

熔敷、自蔓延高温合成和放电等离子烧结等, 这些工艺多用于合成耐高温和耐磨损的复合材料, 或者在基体材料上通过薄膜附着进行简单的表面改性<sup>[1-5]</sup>。其中, 在外加电场和压力辅助作用下的高熔点材料的合成技术, 以放电等离子烧结(SPS)为典型代表, 具有高效、节能、环保、生成物组织致密、组织结构可自由

设计等特点, 在制备陶瓷材料、复合材料, 纳米块体材料和梯度材料等领域成为研究热点<sup>[6-8]</sup>。

利用 SPS 工艺进行块体梯度材料的制备较为少见, 因为各层材料在高温烧结和冷却过程中产生了较大的界面残余应力, 容易导致梯度各层间连接失效。另外, 在同样的烧结条件下, 由于梯度各层合成所需要的热量不同, 因此既要保证粉末烧结成功, 又不能使金属基板过度熔化, 便成为块状功能梯度材料烧结的一个瓶颈。解决该问题的关键是找到一种合适的中间层材料。金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  便是从众多结构材料中筛选出来的。

金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  具有高熔点(1 658 K)、低密度( $7.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ )、高弹性模量( $180 \text{ GN/m}^2$ )和优良的导电导热性( $32\,159 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ ,  $28\,185 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ )、耐腐蚀、抗氧化和高温蠕变性能等优点, 被认为是最具有开发潜力的高温结构材料之一<sup>[9]</sup>。而且,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的热膨胀系数介于陶瓷( $\text{TiB}_2$ )<sub>p</sub>Ni 和金属镍的之间, 可以有效缓解试样在制备过程中产生的界面残余应力, 提高其服役能力。更重要的是, 利用镍-铝混合粉末通过燃烧反应合成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  时, 反应一旦被电场激活, 便会放出大量的热, 其绝热温度可达 1 668 K, 使生成物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  处于液态。本文作者在前期的试验中<sup>[10-12]</sup>, 将  $\text{Ni}_3\text{Al}$  作为中间层成功用于制备镍基功能梯度材料, 本实验主要研究电场作用下金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  作为中间层与不同金属基板的连接特征。

## 1 实验

### 1.1 材料

本试验材料主要包括粉末颗粒(镍粉、铝粉和硼化钛颗粒)和金属基板(镍板、铜板和 Cr-Ni 合金板)两部分。其中镍粉和铝粉纯度为 99.9%, 颗粒直径为 1~5  $\mu\text{m}$ ; 硼化钛粉末粒径小于 45  $\mu\text{m}$ 。所有粉末均由 Johnson-Matthey (Ward Hill, MA)提供。金属基板直径为 18.9 mm, 厚度为 1 mm。

反应坯料由 4 层组成, 从下到上依次为金属基板, 镍、铝混合粉(摩尔比为 3:1), 二硼化钛颗粒和镍粉(质量比为 1:1), 二硼化钛颗粒和镍粉(质量比为 7:3)。各层粉末按比例混合后分别在行星式球磨容器中球磨 12 h, 以保证粉末混合均匀, 并利用机械力对镍粉和铝粉进行简单的合金化, 为后期的燃烧合成反应储存能量。随后, 将金属板置入内径为 20 mm 的圆柱形研磨具中, 然后依次填入一定量的混合粉末, 冷压至相对密度 60%。形成的坯料如图 1 所示, A、B、C 和 D

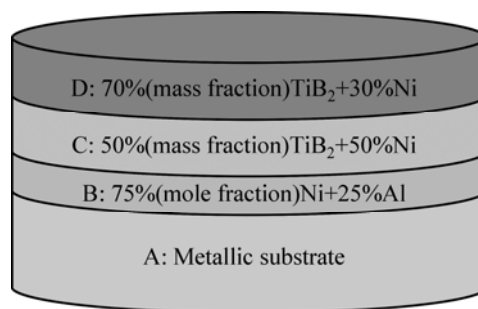


图1 梯度反应坯料结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of gradient reactant layers of FGMs

代表组成梯度的 4 个层。

### 1.2 试验装置及方法

本试验在电场激活压力辅助工艺(FAPAS)真空炉中进行。该装置由压力系统、真空系统、测控系统、电源和炉体 5 部分组成, 装置示意图如图 2 所示。反应开始前, 首先将装配好反应坯料的模具安装于两石墨电极之间, 然后关闭炉门, 将炉内抽真空至  $1.8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , 然后施加 70 MPa 单向压力并接通电源。分别控制电流升至 1 kA 保持 12 min, 降至 500 A 时保持 5 min, 最后关闭电源, 试样随炉冷却至室温。试验过程中试样的最高温度为 1 100  $^{\circ}\text{C}$ , 坯料温度由 W-5%Re-W-26%Re (OMEGA, 直径为 0.3 mm)热电偶测得。

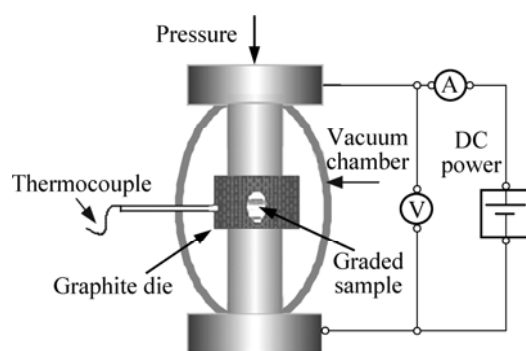


图2 FAPAS 试验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of FAPAS apparatus

反应结束后, 将试样取出, 利用光学显微镜 (NIKON 6V)、扫描电镜 (SEM, FEI XL30-SFEG) 和 X 射线衍射仪 (XRD, RIGAKU, 40 kV, 100 mA) 对试样断面各层的相组成以及层间界面进行观察。最后, 对其抗热震性 (LECO, M-400-H1) 和显微硬度等力学性能

进行测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 微观组织分析

不同金属基板的梯度结构如图3所示。A层为金属基板层, B层为 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 金属间化合物层, C层和D层为不同比例的 $(\text{TiB}_2)_p\text{Ni}$ 复合材料层。

从图3可以看出, 对于3种不同的金属基板, 在本试验中都实现了4层材料的梯度连续过渡, 而且层间结合良好。尤其是在本试验条件下, 金属基板和 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 金属间化合物层通过原子间的扩散溶解形成了良好连接。另外需要说明的是, 图3中所示各层的厚度各不相同, 这主要是因为制样时各层取量不同所致。

图4所示为金属间化合物层 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的SEM像。从图4可以看出, 经过燃烧反应后, 原先的细颗粒粉末已经完全不存在了, 取而代之的是晶粒细小、均匀的新相, 呈等轴晶, 平均晶粒尺寸为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 。XRD分析结果表明, 该层为单相组织 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 。这说明在短短的反应过程中, 镍粉和铝粉实现了充分的化合反应并且完全转变成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 。均匀的微晶组织 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的形成与其

绝热温度高有很大关系, 在电场的作用下, 镍、铝之间的反应被触发, 反应产生大量的热, 使得生成物 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 处于液态, 在随后的冷却过程中形成均匀的微晶组织。

B层、C层和D层之间的连接界面分别如图5和图6所示。

从图5可以看出: B层和C层连接良好,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ 与复合材料层B中的镍基体发生完全熔合, 层间没有观察到裂纹; 在金属Ni与 $\text{TiB}_2$ 陶瓷颗粒形成的复合材料层C和D中,  $\text{TiB}_2$ 被基体Ni包裹形成镶嵌式结构, 这表明在试验过程中, 镍粉首先熔化并通过毛细作用迅速填充到 $\text{TiB}_2$ 颗粒缝隙之间, 在随后的冷却过程中, 液态镍逐渐凝固, 将 $\text{TiB}_2$ 颗粒紧紧包裹并形成枣糕式结构。这主要得益于 $\text{TiB}_2$ 与Ni之间良好的润湿性。图6所示为配比不同的复合材料层连接界面,  $\text{TiB}_2$ 颗粒弥散分布于镍基体中, 组织均匀、密实, 且从C层到D层实现了 $\text{TiB}_2$ 的连续过渡。

### 2.2 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 层与不同金属基板的连接界面

不同金属基板与金属间化合物层 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的连接界面如图7所示。从图7可以看出, 不同金属基板与 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 之间均形成了均匀过渡的扩散溶解层, 其厚度

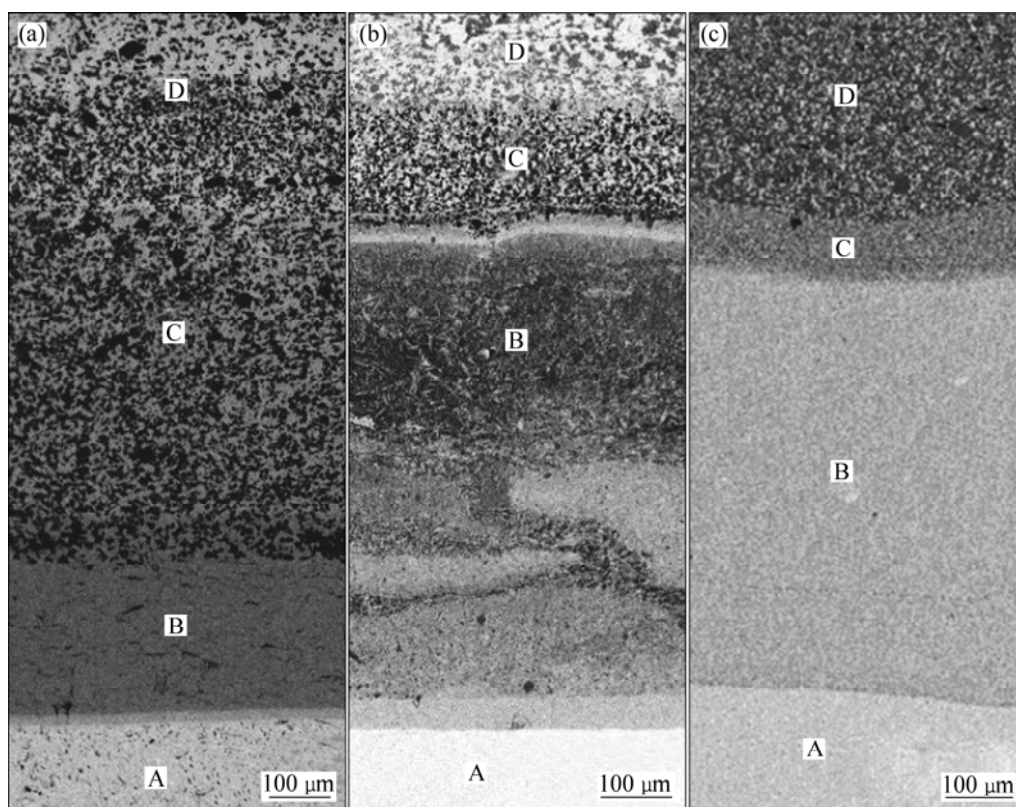


图3 不同金属基板的梯度结构组织

Fig.3 Gradient structures of samples with different substrates: (a) Ni-FGMs; (b) Cu-FGMs; (c) Cr-Ni steel FGMs

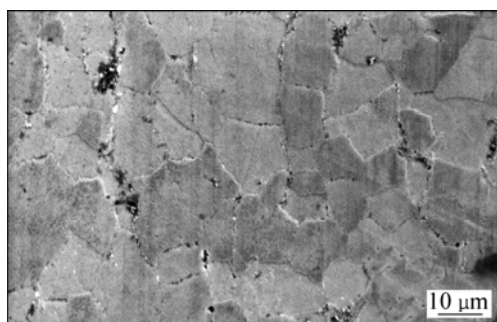
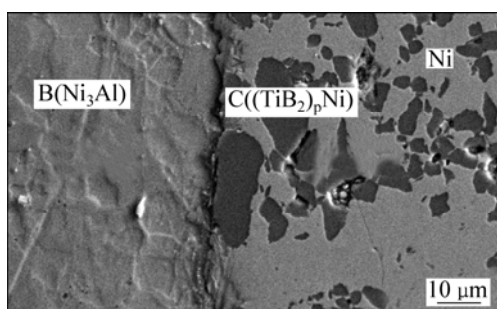
图 4 B 层金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的 SEM 像Fig.4 SEM image of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  layer B

图 5 B 层和 C 层的连接界面形貌

Fig.5 SEM image of interface of layers B and C

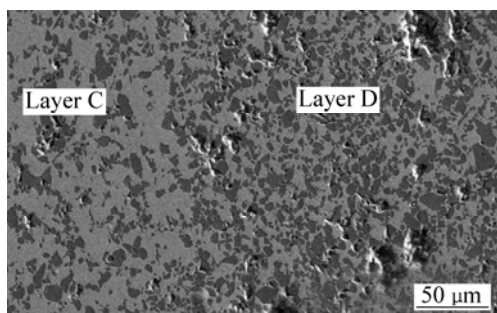


图 6 C 层和 D 层的连接界面形貌

Fig.6 SEM image of interface of layers C and D

依次为 10、100 和 50  $\mu\text{m}$ 。

从图 7 可以看出, 不同厚度的 B 层似乎对梯度连接情况没有明显影响。这在一定程度上说明镍粉和铝粉化合反应时产生的化学热并不是 AB 层成功连接的唯一因素。金属板与  $\text{Ni}_3\text{Al}$  在短短的几分钟内完成连接, 主要归功于外加电场对传质过程的作用。当然,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  形成过程中释放出的热量和试样本身的焦耳热对粒子扩散有很大的促进作用。

根据电迁移理论, 电场对传质过程的影响可以表示为<sup>[13]</sup>

$$J_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \left( \frac{RT \partial \ln c_i}{\partial x} + F z^* E \right) \quad (1)$$

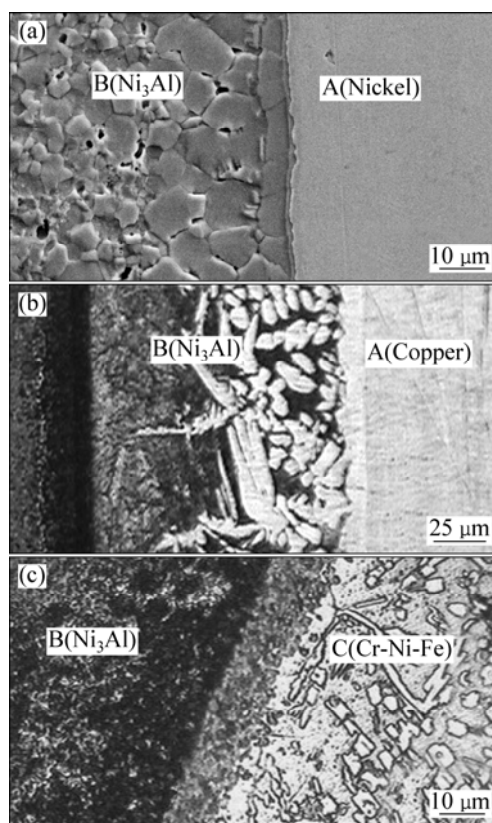


图 7 不同金属基板与金属间化合物层的界面形貌

Fig.7 Microstructures of interfaces of layers A and B: (a) Interface of Ni substrate and  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ; (b) Interface of Cu substrate and  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ; (c) Interface of Cr-Ni-Fe and  $\text{Ni}_3\text{Al}$ 

式中:  $J_i$  是扩散流密度;  $D_i$  是扩散系数;  $c_i$  是扩散物质的浓度;  $x$  是扩散距离;  $F$  是法拉第常数;  $z^*$  是有效电荷;  $E$  是电场强度;  $R$  是摩尔气体常数;  $T$  是温度。

从式(1)可以看出, 除温度  $T$  外,  $E$  和  $z^*$  是影响粒子扩散的两个最重要的参数。从材料能量学的观点出发<sup>[14]</sup>, 所有的作用形式都是外界对材料体系的能量作用, 电场影响的主要对象是原子的电子系统, 在与温度的共同作用下影响原子本身的能级和基本粒子之间的相互作用, 从而影响原子的运动和键合。另外, 由扩散原理可知<sup>[15]</sup>, 随着温度的升高, 利用能量起伏越过势垒的原子数目将增多, 空位密度增加, 原子的扩散能力增强, 因此,  $D_i$  随着温度的增加成指数级上升。

镍粉和铝粉复合的化学反应热、电场产生的 Joule 热以及电场通过改变物态而促进元素扩散的作用是使 A 层和 B 层中的原子能在短时间内通过交互扩散在界面形成固溶体的主要动力, 也就是说, 是本试验中梯度材料成功制备的关键因素。

研究发现, 3 种不同的金属基板与 B 层在界面处

形成了不同宽度和形貌的扩散溶解层,尤其是铜板与 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 之间出现宽度约为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的枝晶组织。这种现象主要是由原子的扩散能力所决定的。由达肯方程可知,金属的熔点越高,则相应的原子键能越大,原子扩散能力越弱<sup>[16]</sup>。另外,热力学理论分析表明,扩散的真正驱动力是扩散物质的热力学势梯度,即扩散的方向和速率取决于扩散物质体系中热力学势梯度,而不只是浓度梯度。扩散原子与溶剂金属的原子半径、熔点差别越大,扩散系数越大。在3种金属基板中,铜的熔点最低为 $1\,356.4\text{ K}$ ,而镍和铁的熔点都在 $1\,750\text{ K}$ 左右,铝的熔点为 $930\text{ K}$ 。图7(b)中枝晶明显的生长方向表明,铜原子从A侧经过扩散迅速向B层生长,这主要是因为是在化学势梯度的驱动作用下,铜板中的原子较镍板和钢板中的其它原子先挣脱束缚向B层扩散,并与B层中的镍原子形成固溶体。随着原子之间的不断交互扩散,界面化学式梯度发生变化,这在一定程度上加速了扩散溶解层的形成。

尽管Cu和Ni可以通过匀晶转变形成无限固溶体,但是在本试验条件下,由于反应时间短,冷却速度快,所以在界面造成原子扩散不充分,使先后结晶的固溶体成分不同,在先结晶的树枝组织中含Ni原子较多,其余部位含Cu原子较多。

### 2.3 金属间化合物 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的形成

从B层的微观组织(见图4)可以看出,镍粉和铝粉经过燃烧合成已经全部转变为晶粒均匀的等轴晶,平均尺寸为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 。XRD结果表明,该等轴晶为单一的 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 金属间化合物。

镍粉和铝粉的合成反应为放热反应,同时施加的外加电场和压力是合成反应的关键因素所在,尤其是电场<sup>[13]</sup>。外加单向压力促进粉末颗粒重新排列,使各层之间紧密结合,这有利于加速反应过程并使产物更加致密化。在电场作用下,B层中的铝粉发生局部熔化,并利用毛细管作用与镍粉充分接触发生反应最终形成 $\text{NiAl}_3$ 。从Ni-Al二元合金相图可以看出,随着反应过程的进行,外加电场产生的焦耳热和镍粉和铝粉反应产生大量的化学热,导致更多的铝粉和镍粉熔化,接触面积进一步增大,产物由 $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ 转变为 $\text{NiAl}$ 并最终形成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 相。

### 2.4 热震损伤及硬度

热震性能是陶瓷材料热学性能和力学性能的综合作体现。试验制备的梯度材料表层为耐高温、耐磨蚀的复合陶瓷材料,它能否承受极端工况下较大的循环温差是评价其优异的高温性能能否充分发挥的一个标

准。本试验选用热震试验评价热冲击下各层间的结合强度,将冷却到室温的试样首先加热到 $873\text{ K}$ ,然后迅速投到 $300\text{ K}$ 的冷水中,如此重复进行20次。试验结束后将试样纵向剖开在光学显微镜下观察各层间界面情况,均没有发现界面剥离和裂纹产生。复合陶瓷层中有极少量的增强相脱落,经分析和这些部位镍含量太少有关。

另外,对试样断面显微硬度进行测试的结果如图8所示。从图8可以看出,对于不同的金属基板梯度材料,剖面硬度均实现了平缓的梯度过渡,其中表层硬度范围为 $2\,000\sim 3\,300\text{ HK}$ 。

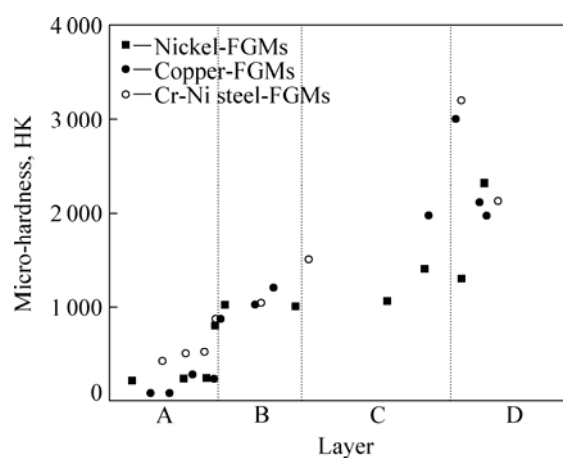


图8 试样剖面的微观硬度分布

Fig.8 Micro-hardness distributions on cross section of samples

## 3 结论

1) 利用FAPAS工艺制备的以不同金属为基板、以微晶金属间化合物 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 为中间层的功能梯度材料,各层界面形成良好结合。

2)  $\text{Ni}_3\text{Al}$ 作为中间层,在燃烧合成过程中产生大量的化学热,促进了金属基板的局部熔化和层间界面原子的扩散溶解;外加电场和压力改善了界面的物质传输,促进界面扩散和致密化。

3) 热冲击试验结果表明,合成的梯度材料具有优异的抗热冲击性能;断面微观硬度分布结果表明,从金属基板到表层实现了硬度的梯度分布,表层最高硬度可达 $3\,300\text{ HK}$ ,达到了设计目的。

## REFERENCES

- [1] CANNILLO V, MANFREDINI T, SILIGARDI C. Preparation

- and experimental characterization of glass-alumina functionally graded materials[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(6): 993–1001.
- [2] KAWAKAMI Y, TAMAI F, ENJOJI T, TAKASHIMA K, OTSU M. Preparation of tungsten carbide/stainless steel functionally graded materials by pulsed current sintering[J]. *Diffusion and Defect Data B*, 2007, 127: 179–181.
- [3] BIN S, HUBLER M, PAULINO G H. Functionally-graded fiber-reinforced cement composite: Processing, microstructure, and properties[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2008, 30(8): 663–671.
- [4] 刘彬彬, 谢建新, 陈江华. W-Cu 梯度功能材料的热物理性能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(3): 538–542.
- LIU Bin-bin, XIE Jian-xin, CHEN Jiang-hua. Thermo-physical properties of W-Cu functionally gradient materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(3): 538–542.
- [5] CELIK E, BIRLIK I, KARAKAS Y. Synthesis of  $\text{NiCrAl/MgO-ZrO}_2$  cermet powders by chemical method for functionally graded coatings[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 2: 695–699.
- [6] 张久兴, 刘科高, 周美玲. 放电等离子烧结技术的发展和应  
用[J]. *粉末冶金技术*, 2002, 20(3): 129–134.
- ZHANG Jiu-xing, LIU Ke-gao, ZHOU Mei-ling. Development and application of spark plasma sintering[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2002, 20(3): 129–134.
- [7] ANSELMINI-TAMBURINI U, GARAY J E, MUNIR Z A. Fundamental investigation on the spark plasma sintering/synthesis process (III). Current effect on reactivity[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 407: 24–30.
- [8] ANSELMINI-TAMBURINI U, GARAY J E, MUNIR Z A. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 823–828.
- [9] 孟杰, 贾成厂, 王开明. 机械合金化金属基化合物  $\text{Ni}_3\text{Al}$  研究现状[J]. *粉末冶金技术*, 2006, 24(4): 299–303.
- MENG Jie, JIA Cheng-chang, WANG Kai-ming. Review of formation of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  intermetallics compounds by mechanical alloying[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2006, 24(4): 299–303.
- [10] MENG Qing-sen, CHEN Shao-ping, MUNIR Z A. Microstructure and mechanical properties of graded materials prepared by field-activated and pressure-assisted combustion synthesis[J]. *Key Engineering Materials*, 2008, 368/372: 1876–1878.
- [11] CHEN Shao-ping, MENG Qing-sen, ZHAO Jin-feng, MUNIR Z A. Titanium diboride-nickel graded materials prepared by field-activated pressure-assisted synthesis process[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(4): 1121–1126.
- [12] CHEN Shao-ping, MENG Qing-sen, MUNIR Z A. Synthesis and characterization of  $\text{TiB}_2\text{-Ni-Ni}_3\text{Al-CrNi}$  alloy graded material by field-activated combustion[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476: 889–893.
- [13] MUNIR Z A, ANSELMINI-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: 763–777.
- [14] 汤文辉, 张若棋. 物态方程理论及其计算概论[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1999.
- TANG Wen-hui, ZHANG Ruo-qi. Introduction to theory and computation of equations of state[M]. Changsha: National University of Defence Technology Press, 1999.
- [15] SMITH W F. Foundation of materials science and engineering[M]. Beijing: China Machine Press, 2006.
- [16] 李智, 苏旭平, 贺跃辉, 谭铮, 尹付成. Zn/Fe 及 Zn/Fe-Si 固态扩散偶中金属间化合物的生长[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(9): 1639–1644.
- LI Zhi, SU Xu-ping, HE Yue-hui, TAN Zheng, YIN Fu-cheng. Growth of intermetallic compounds in solid Zn/Fe and Zn/Fe-Si diffusion couples[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(9): 1639–1644.

(编辑 龙怀中)